Diss. Nr. 5135

Corphin:
ein neuartiges porphinoid-corrinoides Ligandsystem

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

PETER MICHAEL MÜLLER
dipl. Chem. ETH
geboren am 24. Januar 1943
von Winterthur und Neftenbach (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent
Prof. Dr. J. F. M. Oth, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1973

Seite Leer /
Blank leaf

ISBN 3 260 03636 9

Meinen Eltern

und

Margreth

in Dankbarkeit gewidmet

Seite Leer /
Blank leaf

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser,

möchte ich für das Interesse, das er der vorliegenden Arbeit immer entgegengebracht hat, und für seine wohlwollende, von tiefem Verständnis gekennzeichnete Führung herzlich danken.

Dem Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiet der Chemie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Allen Mitarbeitern unserer Gruppe sei für den wertvollen Geist der Zusammenarbeit herzlich gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

Allgemeiner Teil	9
1. Einleitung	9
2. Synthese von Palladium(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin-perchlorat und Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin	19
3. Andere Synthesen von Corphin-Derivaten und corphinoiden Komplexen	29
4. Metallfreie 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphinium-Salze	30
5. Bemerkung zum paramagnetischen Ringstrom	36
6. NMR- und UV/VIS-Spektren der Tetraaza-[16]-annulen-Derivate	38
7. Einbau von Metallionen in 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphinium-Salze	39
8. Reduktion von Nickel(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin-perchlorat und von Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin	41
9. Pyrolyse von Octamethylcorphin-Derivaten	46
Experimenteller Teil	47
1. Darstellung von Palladium(II)-praecorphin-perchlorat und von Palladium(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin-Derivaten	50
2. Darstellung von Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin	76
3. Darstellung von metallfreien Octamethylcorphinium-Salzen	96
4. Einbau von Metallionen in 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphinium-chlorid	106
5. Protonierung und Deuterierung von 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphin-Derivaten	116
6. Reduktion der 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphin-Derivate	132
Anhang	144
Zusammenfassung	151
Literaturverzeichnis	153

Seite Leer /
Blank leaf

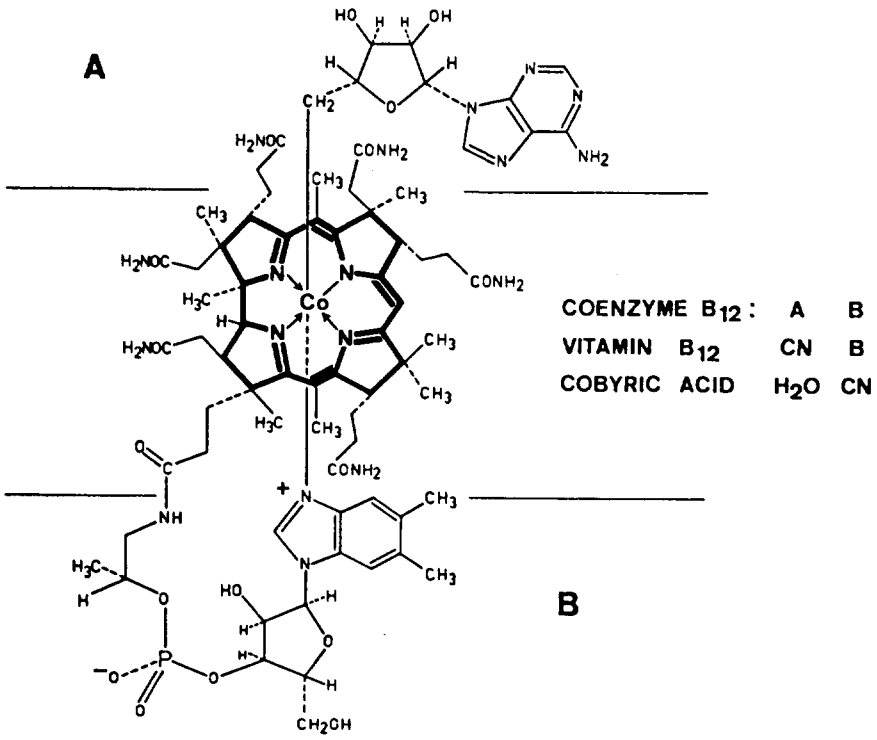
ALLGEMEINER TEIL

1. Einleitung

Die Totalsynthese von Haem, dem roten Blutpigment, war längst abgeschlossen[1] und beinahe auch die Strukturaufklärung von Chlorophyll, dem grünen Blattfarbstoff[2], als es im Jahre 1948 in Industrie-Laboratorien erstmals gelang, Vitamin B_{12} in kristalliner Form zu isolieren[3]. Nur wenige Jahre später war auch die Struktur dieses kompliziertesten der drei strukturell ähnlichen Naturstoffe bekannt. Auf rein röntgenographischem Wege hatten D. Crowfoot-Hodgkin und Mitarbeiter[4] hier in kurzer Zeit erreicht, was im Falle des Chlorophylls fast ein halbes Jahrhundert lang die Tatkraft und den Scharfsinn klassisch arbeitender Chemiker in Anspruch genommen hatte.

In der Folge wandten sich verschiedene Forschergruppen den Problemkreisen der Totalsynthese[5], der biologischen Funktion[6] und der biosynthetischen Entstehung[7] dieser ungewöhnlichen, neuen, makrocyclischen Organo-cobalt-Verbindung zu. 1964 publizierten A. Eschenmoser und Mitarbeiter[8] die erste Synthese eines einfach substituierten Corrin-Metall-Komplexes (als Corrin bezeichnet man das hypothetische Grundsystem des porphinoiden Ligandgerüstes, welches in Form eines Cobalt-Komplexes den besonderen Strukturtyp des Vitamins B_{12} verkörpert). 1972 wurde die einzigartige Zusammenarbeit der beiden Forschergruppen um A. Eschenmoser in Zürich und um R. B. Woodward in Cambridge (USA) mit dem Erfolg der Totalsynthese von Vitamin B_{12} belohnt[9]. - Die Frage der Funktion von Vitamin B_{12} resp. von Coenzym B_{12} (vgl. Schema 1) in der Biochemie hat in den letzten Jahren weitere Klärung erfahren[10]. - Schliesslich sind in jüngster Zeit, vornehmlich dank der Anwendung von ^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen auch wieder Fortschritte im Hinblick auf die Lösung der Frage der biosynthetischen Entstehung von Vitamin B_{12}, welche den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit darstellte, gemacht worden[11], nachdem sich nach anfänglichen Erfolgen auf diesem Gebiet über einige Jahre kaum neue Erkenntnisse hatten gewinnen lassen.

Schema I



a) Zur Biosynthese des Corrin-Systems

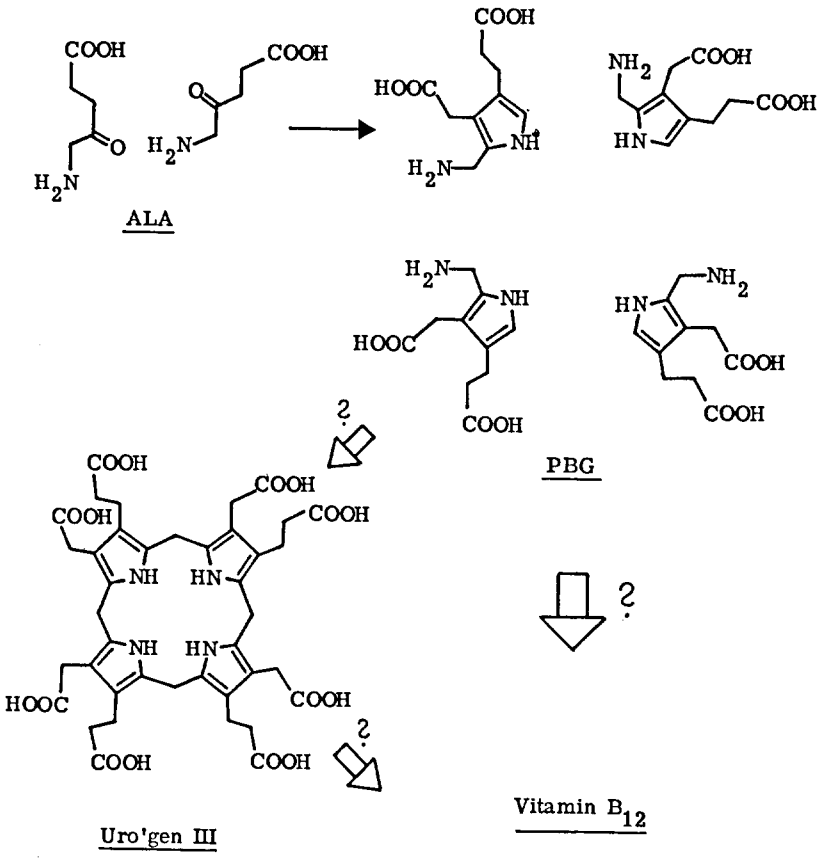
Zu Beginn der vorliegenden Untersuchungen waren über die Biosynthese des zentralen Corrin-Liganden von Vitamin B_{12} die folgenden Tatsachen bekannt[12]:

Ausgangspunkt der Biosynthese ist, wie beim Chlorophyll und beim Haem, δ-Amino-laevulinsäure (ALA). Zwei Moleküle ALA werden zu Porphobilinogen (PBG) kondensiert. In unbekannter Reihenfolge schliessen sich dann katalysiert durch mehrere Enzyme die untenstehenden Schritte an

- Kondensation von vier Einheiten PBG
- Kondensation zu einem makrocyclischen System
- Periphere Methylierung
- Decarboxylierung der Essigsäure-Seitenkette im Ring C
- Formale Reduktion zum Corrin-System.

Aus Arbeiten von D. Shemin[13] war bekannt, dass sechs der acht peripheren Methylgruppen aus Methionin stammen. Weiter wurde mit guten Gründen angenommen, dass die in Vitamin B_{12} an C_1 substituierte Methylgruppe aus C_5 in ALA hervorgehe. Nicht unbestritten war die Vermutung, dass Uroporphyrinogen III (Uro'gen III), Zwischenprodukt der Biosynthese von Chlorophyll und von Haem, auch eine Vorstufe von Vitamin B_{12} darstelle. Schliesslich legte die Isolierung metallfreier, natürlicher Vitamin B_{12}- Derivate [14] die Annahme nahe, ein entsprechend substituiertes metallfreies Corrin stelle ein Zwischenprodukt der Biosynthese dar (die nachträgliche Entfernung des Cobalt-Atoms aus dem Corrin-Komplex erscheint als sehr unwahrscheinlich).

Schema II

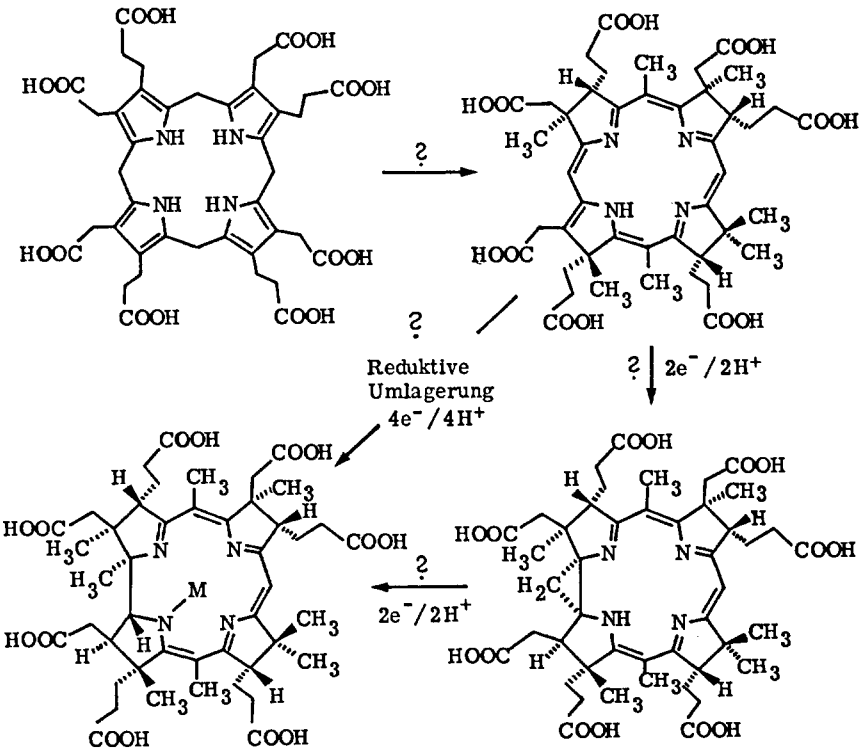


b) Die Corphin-Hypothese

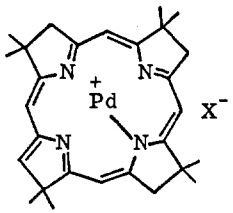
Angesichts der grossen Anzahl unbekannter Zwischenstufen, welche das Endprodukt der Biosynthese (Vitamin B_{12}) vom gesicherten Vorläufer (PBG) trennten, blieb ein weites Feld der Spekulation überlassen[15]. In dieser Situation hatten

A. Eschenmoser und Mitarbeiter[16] die Frage nach der Realität der in Schema III gezeichneten Reaktionsschritte in die Diskussion einbezogen und sich insbesondere die Aufgabe gestellt, Hexahydroporphin - Derivate vom bis anhin unbekannten Typ des im Schema III gezeichneten, hypothetischen Hexamethylierungsproduktes von Uro'gen III darzustellen und deren Möglichkeit einer reduktiven Makroring-Kontraktion im angegebenen Sinne zu untersuchen.

Schema III



Die Synthese der Palladium-Komplexe 6a und 6b[1] war denn auch bereits realisiert, als die vorliegende Arbeit begonnen wurde[17].



6a $X^- = ClO_4^-$

6b $X^- = BF_4^-$

Als Ausdruck der strukturellen Mittelstellung des unsubstituierten Ligand-Systems dieses Komplexes zwischen Porphin und Corrin führten A. Eschenmoser und Mitarbeiter dafür den Trivialnamen Corphin ein (vgl. auch Seite 18).

Inspektion der Symmetrie des besetzten Grenzorbitals[2] des mit zwei Elektronen reduzierten und zweifach (an C_{18} und C_{20}) protonierten hypothetischen Corphin - Derivates (vgl. Schema IV) zeigte, dass dieses bei konzertiertem, thermischem Ringschluss[3] zu einem mit dem inneren Makrocyclus trans verknüpften, hochgespannten Cyclopropan - Derivat führen müsste. Es wurde denn auch die Möglichkeit anderer Varianten einer reduktiven Corphin → Corrin - Ringkontraktion in die Betrachtung einbezogen. Insbesondere stellte sich die Frage, ob Dehydro-seco-corrin, aus Dihydrocorphin formal durch Fragmentierung des Makrocyclus zugänglich, (vgl. Schema IV), durch Reduktion in ein analoges Zwischenprodukt übergeführt werden könne wie bei der in unserer Arbeitsgruppe realisierten, neuen Corrin-Synthese via photochemische A/D-Cyclisierung[18] seco-corrinoide Metall-Komplexe durch eine sigmatrope 1-16-H-Wanderung (vgl. Schema V).

---

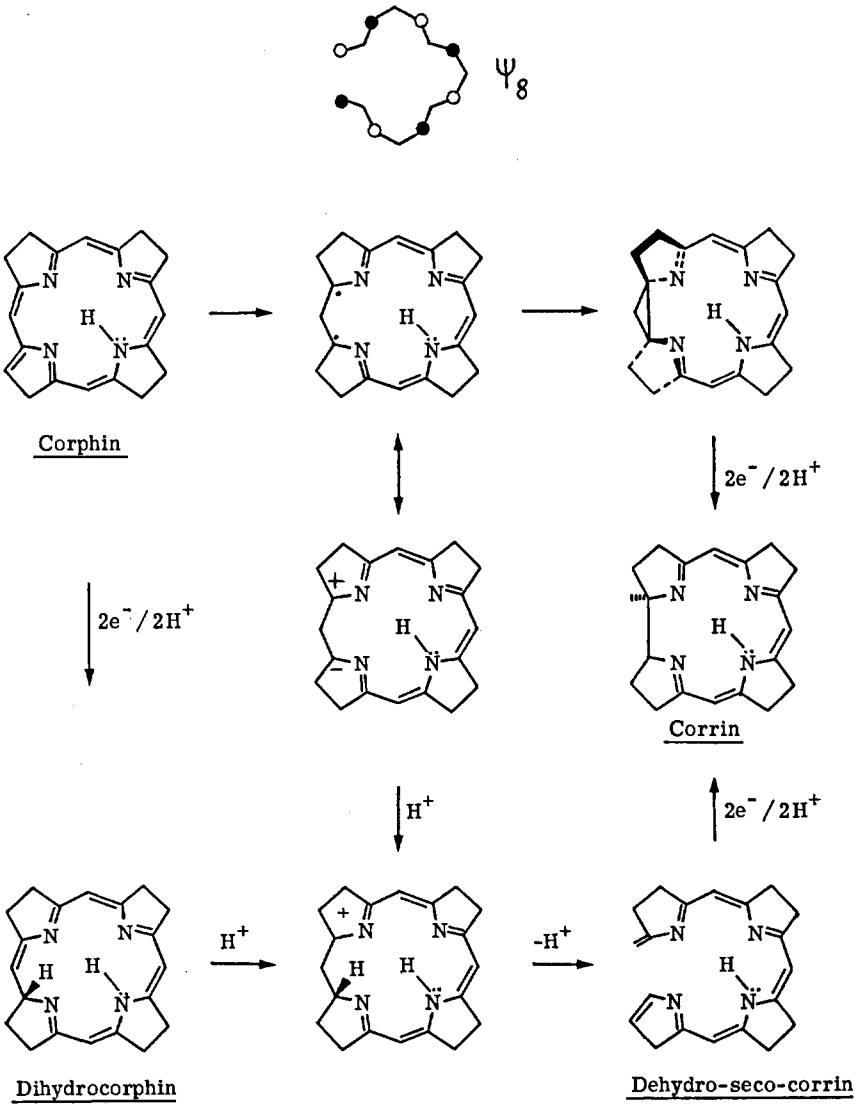
1) Die dargestellten Verbindungen wurden im experimentellen Teil fortlaufend numeriert.

2) Vgl. die Resultate von Rechnungen in[18].

3) Das nach den Woodward-Hoffmann-Regeln in einer photochemischen, konzertierten Reaktion zugängliche, bezgl. dem innern Makrocyclus cis-verknüpfte, hypothetische Cyclopropan - Derivat wäre ebenfalls stark gespannt.

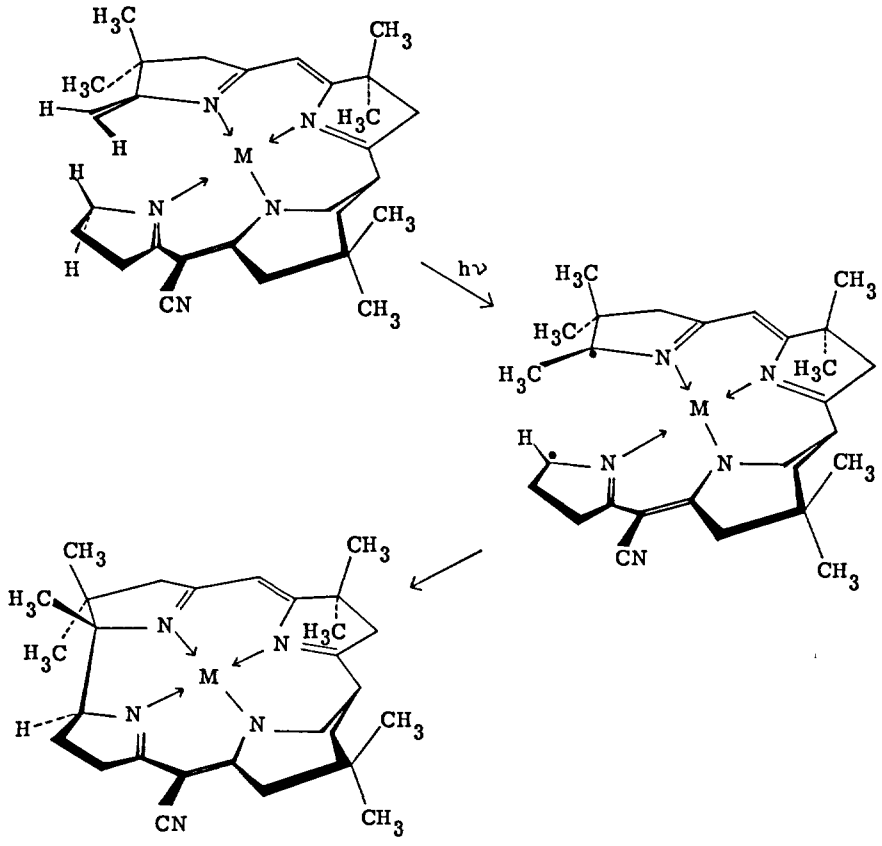
Schema IV

Hypothetische Möglichkeiten reduktiver Corphin → Corrin - Ringkontraktions-schritte



Schema V

Corrinsynthese via photochemische A/D-Cyclisierung



Ob nun die Bildung des gespannten Cyclopropan - Derivates oder aber die intermediäre Oeffnung des Makrocyclus ins Auge gefasst wurde, schien ein metallfreies Corphin - Derivat auf jeden Fall die besten Voraussetzungen für eine Realisierung der Reaktionsfolge Corphin → Corrin zu bieten. Man hoffte, die Abwesenheit koordinativer Bindungen ans zentrale Metallion führe zu einer erhöhten, die Ringkontraktion begünstigenden Flexibilität des Ligandgerüstes. Es stellte sich also vorerst das Problem der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Synthese metallfreier Corphin - Derivate.

c) Neuere Erkenntnisse zur Biosynthese des Corrin-Systems

In jüngster Zeit wurden Tatsachen bekannt, welche die Vorstellungen über die natürliche Entstehungsweise von Vitamin B_{12} z.T. konkretisierten und z.T. in völlig neue Bahnen lenkten. Die 1971 publizierten Resultate von G. Müller und W. Dieterle[19] schienen zu beweisen, dass weder Uro'gen III noch Uro'gen I[1)] Zwischenprodukt der Vitamin B_{12}- Biosynthese sei. Im Gegensatz dazu gelang es dann 1972 A.I. Scott und Mitarbeitern[20], positiv nachzuweisen, dass Uro'gen III biogenetischer Vorläufer von Vitamin B_{12} ist. Gleichzeitig zeigten aber überraschenderweise ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen von D. Shemin und Mitarbeitern[21] und von A.I. Scott und Mitarbeitern[20] eindeutig, dass die in Vitamin B_{12} an C_1 gebundene Methylgruppe nicht, wie bisher angenommen, aus ALA sondern aus Methionin stammt.

Auf die vorliegende Arbeit hatten diese Erkenntnisse insofern einen Einfluss, als nach dem Erscheinen der Arbeit von G. Müller und W. Dieterle das Schwergewicht vorübergehend auf Versuche zur Ueberführung Corphin → 2,3,7,8,12,13-Hexahydroporphin gelegt wurde (vgl. den Anhang zum experimentellen Teil) und als nach dem Bekanntwerden der Arbeiten von Shemin und Scott (allerdings erfolglos) versucht wurde, Dihydrocorphin - Derivate an C_{20} zu oxydieren und unter Decarbonylierung zu Corrin - Derivaten zu kontrahieren.

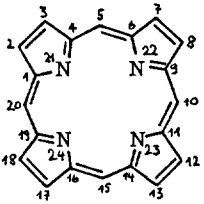
Wenn also auch die (nicht realisierte) Ueberführung Corphin $\xrightarrow{4e^-/4H^+}$ Corrin angesichts der jüngsten Entwicklung an Bedeutung verloren hat, hoffen wir doch, dass sich die gewonnenen Kenntnisse über Corphin - Derivate u.a. im Hinblick auf die noch zu lösenden biosynthetischen Probleme als wertvoll erweisen können.

---

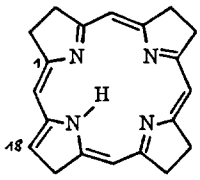
1) Im Uro'gen I sind die Essigsäure- und die Propionsäure-Seitenketten im Unterschied zu Uro'gen III (Schema III) derart angeordnet, dass das Molekül eine vierzählige Symmetrieaxe besitzt.

d) Bemerkung zur Nomenklatur

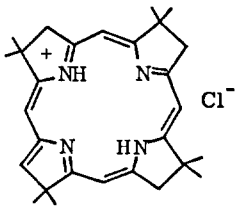
Der Nomenklatur porphinoider Verbindungen wird das unten abgebildete, vollständig ungesättigte Dehydroporphin zugrunde gelegt[22]. Also ist das daneben abgebildete Corphin[1] ein 2,3,7,8,12,13,17,24-Octahydro-dehydroporphin. Konsequenterweise wird bei der Benennung als Corphin die Numerierung beibehalten. Die Verbindung 16a bezeichnen wir z.B. als 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphiniumchlorid. Der Einfachheit halber werden wir uns im Folgenden ausserdem gestatten, tetracyclische Enamide, welche formal unter Wasserabspaltung in Octamethylcorphin - Derivate übergeführt werden können, als Praecorphine zu bezeichnen. 5 heisst dann z.B. Palladium(II)-praecorphin-perchlorat.



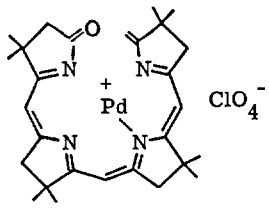
Dehydroporphin



Corphin



16a



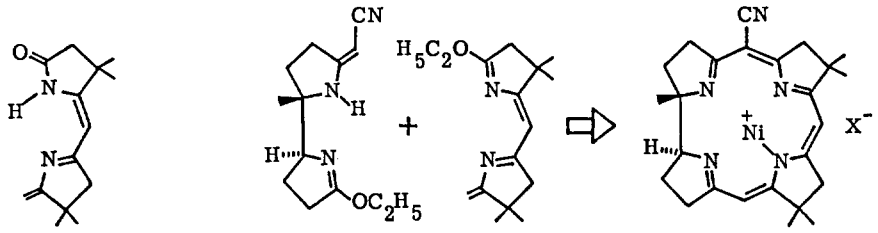
5

1) Vgl. Seite 15.

2. Synthese von Palladium(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin-perchlorat und Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin

Das bicyclische Enamid 1 war erstmals von R. Scheffold[23] dargestellt worden. Ergiebigere Synthesen wurden später von P. Wehrli[16] und noch später von H. Wild[24] ausgearbeitet. Das bicyclische Enamid 1 stellte die "rechte Hälfte" des von A. Eschenmoser und Mitarbeitern durch eine neuartige Iminoester-Enamin-Kondensation dargestellten, ersten synthetischen Corrin-Komplexes dar[8] (vgl. Schema VI).

Schema VI

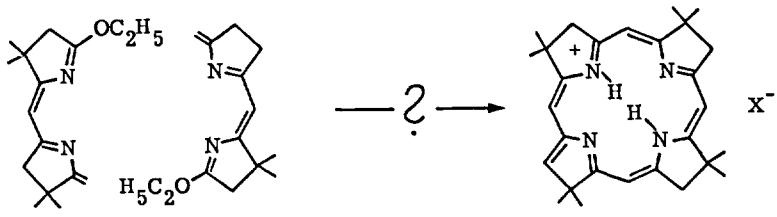


1

$X^- = ClO_4^-, Cl^-$

Es stellte sich die Frage, ob sich zwei Moleküle des Iminoesters von 1 zum Corphin - Derivat 16 kondensieren lassen. Alle Versuche, die in Schema VII dargestellte Kondensation durch Behandlung des Iminoesters mit Säure oder mit Base zu erreichen, blieben indessen erfolglos[17].

Schema VII



16

Die Erfahrungen bei der Synthese von Corrin - Komplexen hatten gezeigt, dass sich eine Kondensation vom im Schema VII dargestellten Typ oft dadurch erzwingen liess, dass die reaktiven Zentren durch Komplexierung mit Metallionen in räumliche Nähe gebracht wurden. Ausserdem hatten A. Eschenmoser und Mitarbeiter angesichts einer ähnlichen Problemstellung die Sulfid-Kontraktions-Methode entwickelt[25], deren synthetisches Potential heute durch viele Beispiele belegt ist. Wie im Folgenden gezeigt wird, führten denn schliesslich auch beide Methoden zum angestrebten Ziel der Synthese von Octamethylcorphin - Derivaten.

a) Metallkomplexe des bicyclischen Enamides 1

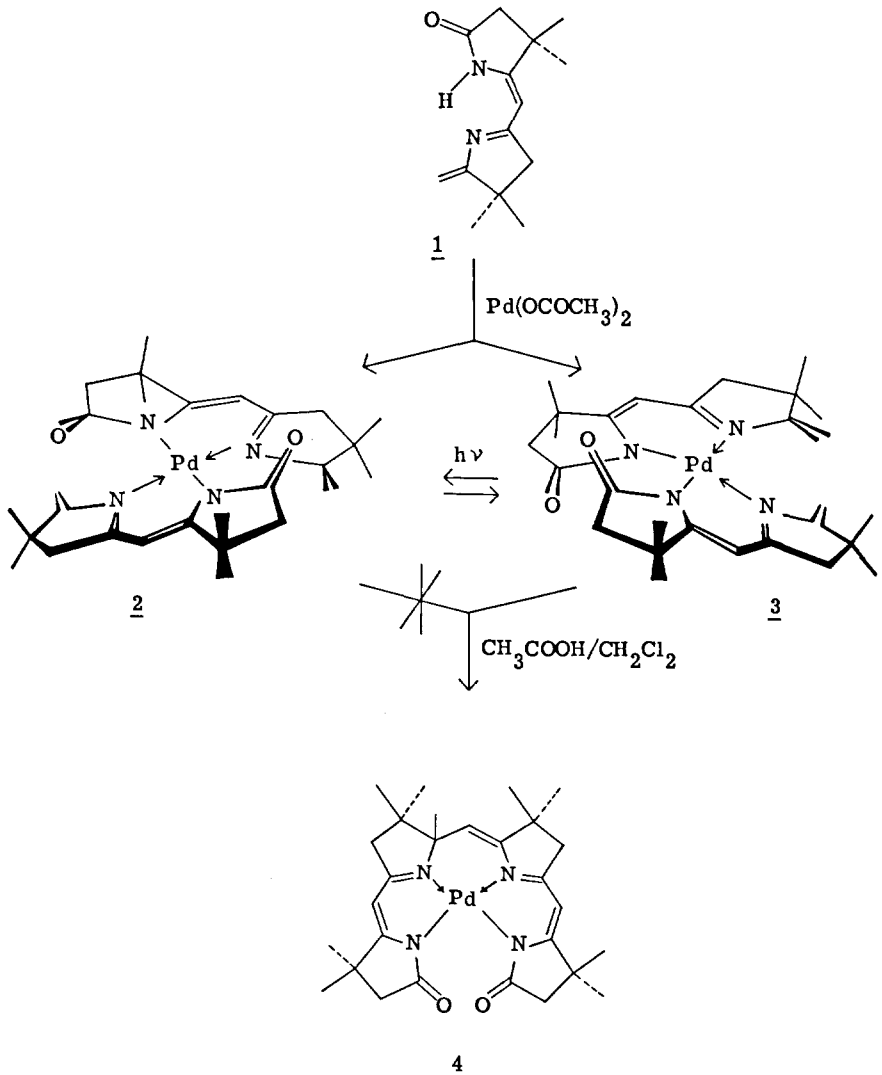
Im Hinblick auf die Darstellung von Octamethylcorphin - Komplexen synthetisierte P. Wehrli[16] die Nickel(II)- und Cobalt(II) - Komplexe des bicyclischen Enamides 1 und des davon abgeleiteten Iminoesters. In den Komplexen dieser beiden Metalle liegen die bidentaten Liganden in orthogonalen Ebenen (tetraedrische Koordination), und es liess sich in beiden Fällen keine Cyclisation zum Corphin erreichen. Die Vermutung, die tetraedrische Anordnung der Liganden sei für das Scheitern der angestrebten Kondensation verantwortlich, führte zur Herstellung des Palladium(II)-Komplexes von 1 (Pd(II)-Komplexe bevorzugen die quadratisch planare Koordination der tetraedrischen deutlich stärker als Ni(II)- oder Co(II)-Komplexe).

Tatsächlich gelang es A.P. Johnson[17] zwei isomere, planoide Palladium(II) - Komplexe des bicyclischen Enamides 1 zu isolieren. Einer der beiden (im Folgenden trans-Komplex 2 genannt) liess sich denn auch in Gegenwart von Triaethyloxonium-tetrafluoroborat und N-Aethyl-diisopropylamin glatt in Palladium(II)-octamethylcorphin-tetrafluoroborat 6b überführen. Der zweite (im Folgenden cis-Komplex 3 genannt) liess sich auf diesem Weg nicht in Corphin überführen. Er lieferte im Gegensatz zum trans-Komplex 2 schon bei Behandlung mit Essigsäure in Methylenchlorid bei Raumtemperatur den überbrückten Komplex 4. Im Verein mit den (im experiementellen Teil diskutierten) spektroskopischen Daten sind diese Experimente beweisend für die Strukturen 2 und 3. - Unter optimierten Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen konnten schliesslich aus 1 31 % trans-Komplex 2 und 55 % cis-Komplex 3 gewonnen werden (vgl. auch Seite).

Da der cis-Komplex 3 unter allen untersuchten Reaktionsbedingungen in grösserer Menge anfiel als der trans-Komplex 2, wurde nach einer Isomerisierungsmethode 3 → 2 gesucht. Erfreulicherweise fand man, dass sich die Komplexe 2 und 3 durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht in ein photostationäres Gleichgewicht bringen lassen (vgl. zur photochemischen Isomerisierung quadratisch planarer Komplexe von d^8-Metallionen z.B.[26] [1]. Unter Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel konnte der cis-Komplex 3 in hoher Ausbeute in den schwerer löslichen und deshalb bei der Belichtung direkt auskristallisierenden trans-Komplex 2 übergeführt werden. Schema VIII veranschaulicht die bis anhin diskutierten Reaktionen.

1) Im Gegensatz zur photochemischen Isomerisierung von quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexen ist diejenige von Palladium(II)-Komplexen noch sehr wenig untersucht.

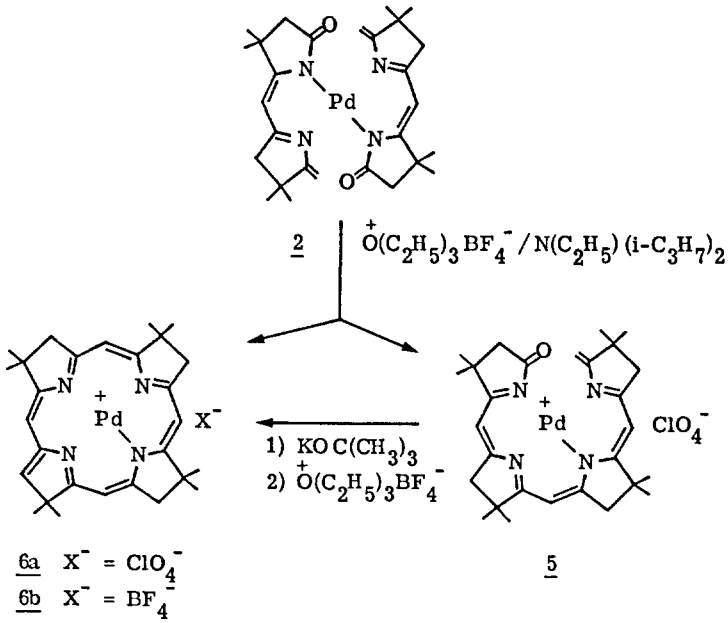
Schema VIII



b) Cyclisierung des trans-Komplexes 2

Der trans-Komplex 2 konnte durch Behandlung mit Triaethyloxoniumtetrafluoroborat in Methylenchlorid und in Gegenwart von N-Aethyl-diisopropylamin zum Palladium(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin - Komplex 6 cyclisiert werden. 6 wurde sowohl als Tetrafluoroborat wie auch als Perchlorat isoliert. Offenbar beschleunigt die räumliche Nähe der reaktiven Zentren und zusätzlich die sterische Repulsion der beiden Liganden die Kondensation derart, dass ein intermediäres Auftreten von Iminoester - Komplexen nie direkt nachgewiesen werden konnte. Als Nebenprodukt entstand Palladium(II)-praecorphin 5[17]. Im Hinblick auf einen Metallaustausch zur Synthese anderer und vor allem leicht dekomplexierbarer Corphin - Komplexe wurde die Reaktion derart optimiert, dass 5 das Hauptprodukt darstellte. Dies wurde durch Führen der Reaktion bei 0^{o} und durch abwechslungsweise Zugabe von Triaethyloxoniumtetrafluoroborat und Amin erreicht. Anscheinend ist der positiv geladene Palladium(II) - Komplex 5 weniger leicht alkylierbar als der ungeladene Palladium(II) - Komplex 2 und ist zur Cyclisierung von 5 eine vorgängige Deprotonierung des Komplexes erforderlich. Letzteres zeigten auch praeparative Versuche zur Ueberführung 5 → 6[27]. Vorversuche zur Cyclisation in Abwesenheit von Base lieferten indessen gleichwohl schlechte Ausbeuten an 5. - Die in diesem Abschnitt diskutierten Reaktionen sind in Schema IX zusammengefasst.

Schema IX



6a $X^- = ClO_4^-$
6b $X^- = BF_4^-$

5

c) Darstellung von Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin 9 aus dem praecorphinoiden Palladium(II) - Komplex 5

In Methanol und in Gegenwart von Kaliumcyanid wird Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 sehr rasch dekomplexiert (im Gegensatz dazu liess sich der geschlossene Palladium(II) - Komplex 6 überhaupt nicht mehr dekomplexieren). Alle Versuche, den so entstandenen, neutralen freien Liganden 10 in kristalliner Form darzustellen, schlugen indessen fehl. Schwierigkeiten bereitete offenbar vor allem dessen leichte Oxydierbarkeit. Erfolglos blieben auch z.T. reproduzierte Versuche von B. Salmond[28], den aus 10 durch Behandlung mit Silberoxid in Benzol zugänglichen, nicht kristallinen Silberkomplex nach der Sulfid-Kontraktions-Methode via oxydative Kupplung zu cyclisieren. Schliesslich gelang es, nicht kristallines, chromatographiertes 10 durch Behandlung mit Hexaquozink(II)-perchlorat und N-Aethyl-diisopropylamin in Methanol in den praecorphinoiden Chlorozink(II) -

Komplex 11 überzuführen und diesen in kristalliner Form zu gewinnen (wenn auch nicht ganz frei von anorganischen Verunreinigungen). Allerdings erwies sich die chromatographische Reinigung und die Kristallisation von 11 als sehr verlustreich (Ausbeuten an kristallinem 11 ca. 30 % bezgl. 10).

Chlorozink(II)-praecorphin 11 liess sich durch Behandlung mit einem Ueberschuss N-Aethyl-diisopropylamin und Triaethyloxoniumtetrafluoroborat (Molverhältnis Amin/Oxoniumsalz ca. 1/3) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur während ca. 20 Stunden und anschliessende Behandlung mit einem Ueberschuss Amin bezgl. Triaethyloxoniumsalz bei 0° in recht guter Ausbeute in Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin 9 überführen, welches sich durch wässrige Aufarbeitung, Chromatographie an mit Zinkperchlorat und Natriumchlorid beladenem, desaktiviertem Silicagel und nochmalige wässrige Aufarbeitung reinigen und darauf kristallisieren liess. Vorversuche zeigten, dass ein stärkeres Abweichen vom angewandten Molverhältnis Amin/"Meerweinsalz" zu einer Verminderung der erzielten Ausbeute an 9 führte.

In der Folge wurde darauf verzichtet, die schwer zu reinigenden Zwischenprodukte 10 und 11 zu isolieren. Derart wurden immerhin 33 - 40 % Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 (bezgl. 5) erhalten (vgl. Schema X).

d) Darstellung von Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin 9 über das tetracyclische Sulfid 12

Behandlung des bicyclischen Enamides 1 mit Kaliumcyanid in Methanol führt zum Cyanaddukt von 1 (dieses stellt bei der von H. Wild beschriebenen Synthese eine Vorstufe von 1 dar[24]). Behandlung des Cyanoenamides mit Phosphorpentasulfid liefert das entsprechende bicyclische Cyanothioenamid. Dieses wurde erstmals von P. Wehrli[16] unter dem Einfluss von Dibenzoylperoxid mit dem bicyclischen Enamid 1 (oxydativ) zum tetracyclischen Sulfid 12 gekuppelt. In der vorliegenden Arbeit wurde 12 nach dem von E. Götschi[29] entwickelten, ergiebigeren neuen Weg dargestellt. Dabei wird das bicyclische Enamid 1 vorerst mit N-Jodsuccinimid an der exocyclischen Doppelbindung jodiert und anschliessend unter dem Einfluss der starken Base 1,8-Diaza-bicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) mit dem bicyclischen Cyanothioenamid (jodierend) gekuppelt (vgl. Schema X)[1)].

---

1) Es gelang trotz eingehender Versuche nie, 12 in kristalliner Form zu erhalten; vgl. auch[16] und[29].

Zwei Varianten zur Ueberführung des tetracyclischen Sulfides 12 in Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 wurden untersucht:

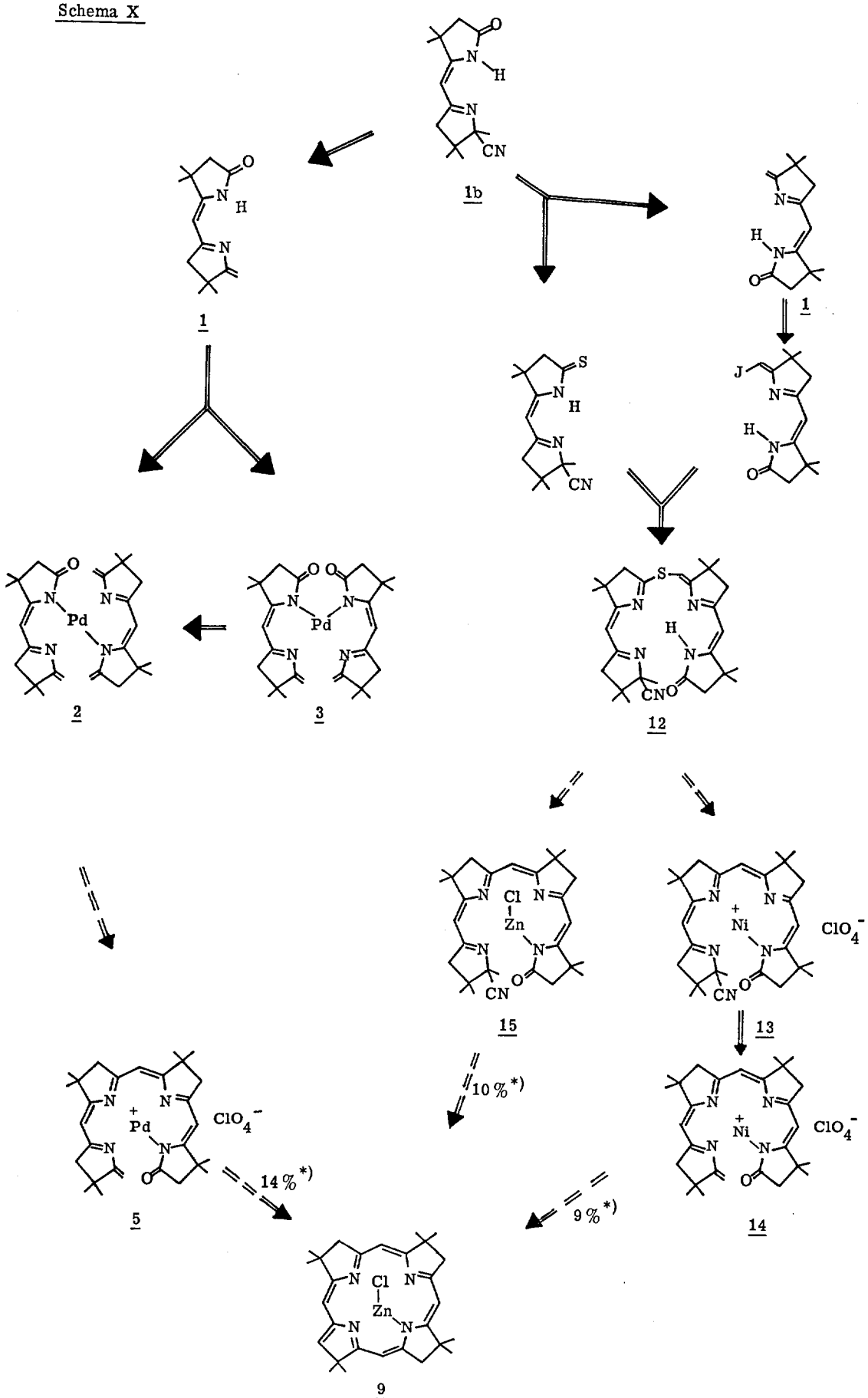
Entschwefelung von 12 mit wasserfreiem Zinkperchlorat in Acetonitril in Gegenwart von Triphenylphosphin bei Raumtemperatur nach E. Götschi führte in guter Ausbeute zu Chlorozink(II)-cyanopraecorphin 15 (dieses war schon früher aus Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 dargestellt worden; vgl.[30]). Durch Behandlung mit einem grossen Ueberschuss von DBU in Sulfolan bei 80° liess sich 15 descyanisieren. Auf diesem Weg erhaltenes, rohes Chlorozink(II)-praecorphin 11 wurde ganz analog wie früher in Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin 9 übergeführt. Die HCN-Abspaltung aus 15 erwies sich allerdings als experimentell schwierig. Eine Schwierigkeit mag in der leichten Oxydierbarkeit des neutralen Chlorozink(II)-praecorphins 11 bestehen, eine zweite in der notwendigen Abtrennung von DBU und Sulfolan durch mehrfaches Extrahieren einer Benzollösung des Produktes mit verdünnter Kochsalzlösung. Einerseits besteht dabei die Gefahr der Dekomplexierung des labilen Zink - Komplexes und andererseits wird wohl die Anlagerung von Wasser an die exocyclische Doppelbindung des Komplexes durch das hydrophobe Lösungsmittel begünstigt. Möglicherweise stellt die im DC des Rohproduktes sichtbare, vom Hauptprodukt 11 nur knapp getrennte, gleich weit wie das Edukt, Chlorozink(II)-cyanopraecorphin 15, laufende Verunreinigung ein H_2O-Addukt von 11 dar. Dieses könnte ausserdem unter Oeffnung des 5-Ringes ein analoges Nebenprodukt liefern, wie der trans-Komplex 2 bei der Kondensation zu Palladium(II)-octamethylcorphin-perchlorat 6a (vgl. Seite im experimentellen Teil).

12 wurde deshalb in der Folge zum robusteren Nickel(II)-cyanopraecorphin-perchlorat 13 entschwefelt. Behandlung von 12 mit wasserfreiem Nickelperchlorat in Acetonitril in Gegenwart von Triphenylphosphin[1)] bei 70° führte nach wässriger Aufarbeitung mit Perchlorsäure und Chromatographie in guter Ausbeute zu 13. P. Wehrli[16] hatte aus 12 schon einen ungeladenen Nickel-Komplex dargestellt (aus 13 formal durch $HClO_4$-Abspaltung zugänglich), diesen aber offenbar wegen der leichten Oxydierbarkeit und wegen des Auftretens von Isomeren (es sind prinzipiell drei verschiedene, enaminisierte Komplexe zu erwarten) nur in geringer Ausbeute kristallisieren können. Die Aufarbeitung mit Perchlorsäure brachte zwei entscheidende Vorteile: es wurden keine Isomeren gebildet und die Oxydierbarkeit des Komplexes wurde stark vermindert.

---

1) Entschwefelung in Gegenwart von Triphenylphosphin ergibt bessere praeparative Ausbeuten; die Reaktion findet aber auch in Abwesenheit dieses Thiophils statt.

Schema X



*) Gesamtausbeuten bezogen auf 1b

Seite Leer /
Blank leaf

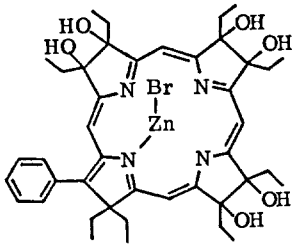
Es ist bemerkenswert, dass das "lineare" tetracyclische Sulfid 12 in Gegenwart eines Ueberschusses von Metallionen (offenbar als Folge der Komplexierung[29]) sehr leicht kontrahiert und entschwefelt wird, während vergleichsweise die von H.U. Blaser[31] untersuchte Kontraktion eines "makrocyclischen" praecorrinoiden Sulfides durch Zugabe von Zink(II)-ionen drastisch verlangsamt wurde. Dies weist, wie die Tatsache, dass die Entschwefelung von 12 in Gegenwart von Nickel(II)-ionen die Anwendung höherer Temperatur erfordert als die Entschwefelung in Gegenwart von Zink(II)-ionen, darauf hin, dass die Sulfidkontraktion stark von sterischen Faktoren beeinflusst wird.

Nickel(II)-cyanopraecorphin-perchlorat 13 konnte durch Kochen am Rückfluss mit Kalium-tert.-butanolat in tert. Butanol und anschliessende Aufarbeitung mit Perchlorsäure problemlos und praktisch quantitativ zu Nickel(II)-praecorphin-perchlorat 14 descyanisiert werden. 14 wurde ganz analog wie Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 in Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin übergeführt (ohne Isolierung der Zwischenprodukte). Die Dekomplexierung des Nickel(II)-Komplexes 14 erfordert die Anwendung eines grösseren Ueberschusses an Kaliumcyanid als die Dekomplexierung des Palladium(II) - Komplexes 5; dadurch erhöht sich etwas die Geschwindigkeit einer erneuten HCN-Addition beim Metallaustausch gegen Zink und damit die Kontamination des rohen Chlorozink(II)-praecorphins 11 durch Chlorozink(II)-cyanopraecorphin 15.

Schema X gibt eine Gegenüberstellung der drei Wege zum Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9. Die angegebenen Gesamtausbeuten beziehen sich auf das Cyanaddukt des Enamides 1. - Es ist darauf hinzuweisen, dass es der in unserem Falle praeparativ etwas weniger ergiebige Weg über das tetracyclische Sulfid 12 prinzipiell ohne weiteres gestattet, zwei differenzierte bicyclische Vorläufer zu kondensieren; er stellt damit einen allgemeinen synthetischen Zugang zu Corphin - Derivaten dar.

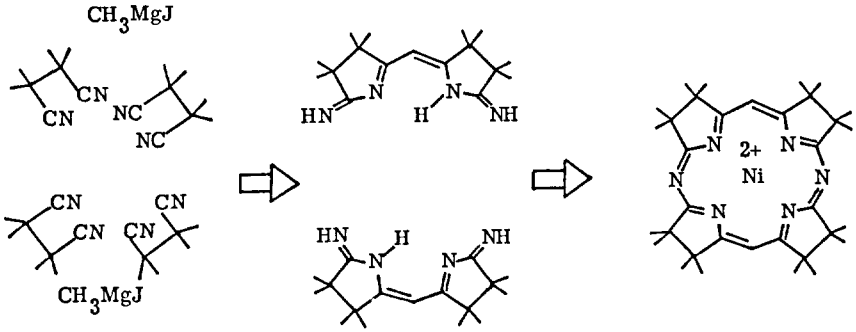
3. Andere Synthesen von Corphin - Derivaten und corphinoiden Komplexen

H.H. Inhoffen und N. Müller synthetisierten ausgehend von Octaaethylporphin Metallkomplexe einer neuen Klasse porphinoider Verbindungen: Octaaethyl-phenyl-tridehydrocorphine[32]. Im Falle des Zink - Komplexes gelang ihnen deren Oxydation mit Osmiumtetroxid zu einem Gemisch isomerer Hexahydroxy-corphin - Derivate der unten gezeichneten Struktur:



R. Scheffold und J. Löliger[33] realisierten nach dem im Schema XI skizzierten Konzept die Synthese eines corphinoiden Nickel - Komplexes:

Schema XI



4. Metallfreie 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphinium - Salze

Im Gegensatz zu Chlorozink(II)-corrin wird Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 in Trifluoressigsäure/Acetonitril - Gemischen resp. in reiner Trifluoressigsäure nicht dekomplexiert. In konzentrierter wässriger Salzsäure aber löst es sich langsam auf und geht dabei in metallfreies Octamethylcorphin über. Dieses geht beim anschliessenden Ausschütteln der (verdünnten) wässrigen Lösung gegen Methylenchlorid als Octamethylcorphinium-chlorid 16a in die organische Phase. Ausschütteln der Methylenchloridlösung gegen verdünnte Bromwasserstoffsäure und gegen Kaliumbromid liefert Octamethylcorphinium-bromid 16b, Ausschütteln gegen verdünnte Perchlorsäure und gegen Natriumperchlorat liefert das Perchlorat 16c. Alle drei Salze sind kristalline, gut charakterisierte Verbindungen. Abgesehen vom dünnschichtchromatographischen Verhalten, vom pK_a-Wert (16a: 7.69, 16b: 7.30, 16c: 7.15; MCS/H_2O = 80/20) und von Löslichkeitseigenschaften unterscheiden sie sich sehr wenig.

Damit ist eine neue Klasse porphinoider Verbindungen, die sich vom 2,3,7,8,12,13,17,18-Octahydro-dehydroporphin ableiten, prinzipiell zugänglich gemacht worden. Die Aromatisierung zum 2,3,7,8,12,13-Hexahydroporphin verhindern die acht an den Stellen 2, 7, 12 und 17 gebundenen Methylgruppen. Das unten abgebildete (vgl. Schema XII) Octahydro-dehydroporphin - Derivat stellt prinzipiell eine vierprotonige Base dar und hat zudem die Möglichkeit bis zu vierfach enamisiert vorzuliegen. Es lassen sich deshalb (unter Berücksichtigung möglicher Isomeren) achtzehn verschiedene Spezies formulieren.

Folgende Merkmale kennzeichnen die in kristalliner Form isolierten Salze des einfach protonierten Octamethylcorphins (vgl. Schema XII):

- Es liegt eine einfach enamisierte Spezies vor
- Der pK_a-Wert liegt in einem Bereich, der die Isolierbarkeit als Salz begünstigt
- Zwei intern gebundene Protonen gestatten eine maximale zusätzliche Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen[1)]

---

1) Es ist allerdings nicht bekannt, ob diese Protonen auf der Verbindungsaxe der N-Atome 21 und 23 resp. 22 und 24 liegen (wie in Porphinen[34]) oder ob sie jeweils durch eine Wasserstoffbrücke an zwei N-Atome gebunden sind (wie in Phthalocyaninen[34]). Beide Anordnungen würden eine zusätzliche Stabilisierung ergeben.

- Das π-Elektronensystem kann als gestörtes Corrin-π-Elektronensystem aufgefasst werden

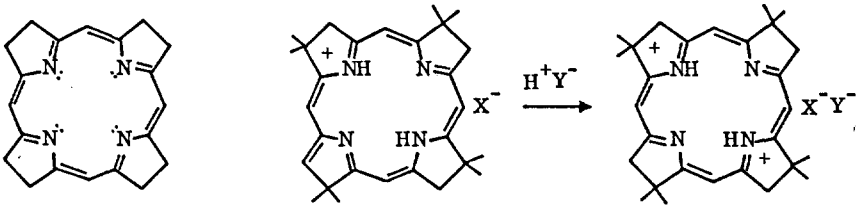
(vgl. die Diskussion der spektroskopischen Daten im experimentellen Teil).

Durch Behandlung mit Aminbasen oder mit Bicarbonat lassen sich die Octamethylcorphinium - Salze deprotonieren. Das entstehende, neutrale Corphin erwies sich als sehr schwerlöslich (Assoziation?) und wurde deshalb nicht weiter untersucht. Aufgrund der bei metallfreiem Corrin gemachten Beobachtungen[31] und vor allem aufgrund des stark veränderten Elektronenspektrums lässt sich vermuten, dass ein zweifach enaminisiertes System entsteht.

In reiner Trifluoressigsäure liegen die metallfreien Octamethylcorphinium - Salze als zweifach protonierte[1)], doppelt geladene 1,5,9,13-Tetraaza-trans,cis,trans, cis,trans,cis,trans,cis-[16]-annulen - Derivate vor (vgl. Schema XII und im experimentellen Teil Seite 116 folgende). Diese enthalten den inneren Konjugationscyclus des Dehydroporphins, d.h. ein planoid-cyclisch konjugiertes 16-Zentren/16-π-Elektronen - System (4n π-Elektronen; antiaromatisch[35]) und sind deshalb von grossem theoretischem Interesse. Auf die NMR- und UV/VIS-spektroskopischen Beobachtungen dieses Systems wird weiter unten und vor allem im experimentellen Teil eingegangen. Hier sei nur festgehalten, dass die erhöhte Symmetrie der protonierten Octamethylcorphin - Derivate zu einer drastischen Vereinfachung der NMR-Spektren führt (je ein Singulett für die Methin-, Methylen- und Methylprotonen) und dass dies im Verein mit den übrigen beobachteten analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur der dargestellten Verbindungen vollständig sicherstellt.

1) Die intern gebundenen Protonen konnten im NMR-Spektrum nicht beobachtet werden (kontrolliert bis δ = 40 ppm), da sie offenbar rasch mit denjenigen des Lösungsmittels austauschen. Das Auftreten einer Isosbestik beim Uebergang von Athanol zu Trifluoressigsäure/Aethanol - Gemischen (UV/VIS-spektroskopisch beobachtet) legt indessen eine einstufige Protonierung nahe. - Das NMR-Spektrum weist auf eine schwache Kontamination des Tetraaza-[16]-annulen - Derivates (durch Isomere?) hin.

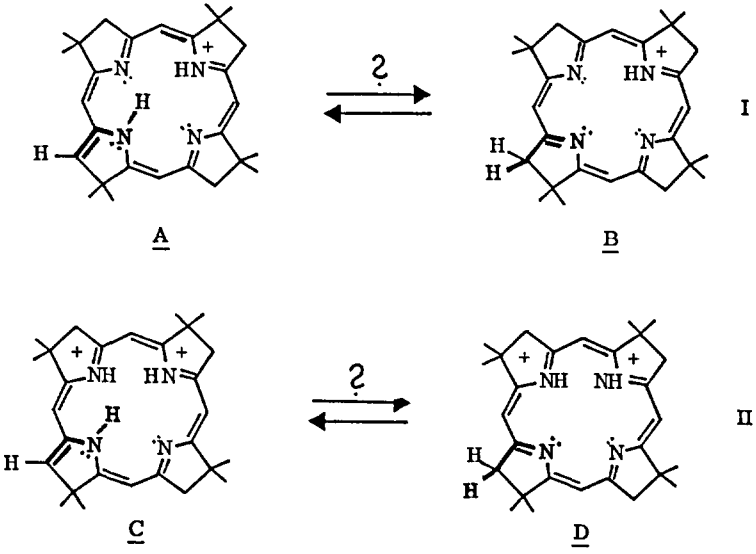
Schema XII



16

Man kann sich die Frage stellen, weshalb in Trifluoressigsäure das [16]-Annulen-Derivat, in Chloroform, Aethanol oder Essigsäure aber das einfach enaminisierte Corphin vorliegt. Eine vergleichende Betrachtung der Gleichgewichte I (A⇌B) und II (C⇌D) (vgl. Schema XIII) führt zu folgenden Ueberlegungen:

Schema XIII



A B I

C D II

Die Unterschiede der in naiver Weise berechneten mittleren Bindungsenergien sind in beiden Fällen (I und II) gleich (vgl. in Schema XIII die dick ausgezogenen Bindungen) und würden B resp. D um ca. 16 kcal/Mol begünstigen (mBE in kcal/Mol[1]: C=C = 145.8, C-N = 72.8, N-H = 93.4; C=N = 147, C-C = 82.6, C-H = 98.7). Da jedoch die betrachteten Bindungen Teil eines ausgedehnten π-Systems sind, ist zu erwarten, dass die Gesamt-π-Bindungsenergie - Differenz (von A und B resp. C und D) einen starken Einfluss auf die Lage des Gleichgewichtes ausübt. B und D besitzen ein nicht Hückel-aromatisches π-System (16 Zentren/16 π-Elektronen, planar cyclisch konjugiert), A und C aber denselben (planaren) Chromophor wie Corrin, gestört durch linear/gekreuzte Konjugation mit einem Butadien-π-System. Gestützt auf Intuition und Erfahrung ist man bereit, diesem gestörten Corrin-Chromophor eine hohe Stabilität zuzuschreiben. Es bleibt aber die Frage, weshalb Protonierung von A (in Trifluoressigsäure) zu D (und nicht zu C) führt. Man ist geneigt, die energetische Lage der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen und die optimale Möglichkeit zur Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen von zwei intern gebundenen Protonen für diese Tatsache verantwortlich zu machen.

Unter Verwendung der Resultate von HMO-Rechnungen[2] lässt sich die aufgeworfene Frage in einer mehr quantitativen Weise angehen. Der Uebergang $I \xrightarrow{H^+} II$ ist durch eine Zunahme der Ladung des Systems gekennzeichnet. In der Rechnung kann dieser Effekt naiverweise durch eine Vergrösserung des Coulomb-Störparameters $h_N = \frac{\alpha_N - \alpha_C}{\beta}$ simuliert werden[3]. Eine Voraussage über die Lage der Gleichgewichte I bzw. II erfordert prinzipiell die Kenntnis des Energie-Inhaltes von A und B bzw. C und D. Im Schema XIV ist die HMO-Gesamt-π-Bindungsenergie des Corphin- und des Tetraaza-[16]-annulen - Systems als Funktion von h_N aufgetragen. Es ist klar ersichtlich, dass die HMO-Gesamt-π-Bindungsenergie der beiden Systeme (E_π (Corphin) und E_π (Annulen)) stark vom Störparameter h_N abhängig ist. Die Differenz dieser beiden Energien, ΔE_π, aber ist praktisch unabhängig von h_N. Das Corphin-π-System besitzt 18 Elektronen, das Annulen-π-System aber nur 16; deshalb lassen sich die HMO-Gesamt-π-Bindungsenergien

---

1) Nach J.D. Roberts and M.C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, Benjamin (1965).

2) Herrn N. Bühler danke ich für die Ausführung der Rechnungen.

3) Willkürlich wurden dabei für alle vier N-Atome dieselben Werte für h_N eingesetzt.

der beiden Systeme nicht ohne weiteres vergleichen. Der Vergleich der beiden Energien wird jedoch sinnvoll, wenn zur HMO-Gesamt-π-Bindungsenergie des Annulen-Systems die Energie des zusätzlichen, lokalisierten sp^2-lone-pairs am Stickstoff, $2\alpha_N(sp^2)$, addiert wird (derart werden einander zwei 18-Elektronen-Systeme gegenübergestellt); d.h. dass es die Betrachtung von ΔE^*_π (nicht aber diejenige von ΔE_π) gestattet, eine Aussage über die Lage des interessierenden Gleichgewichtes zu machen[1]:

$$\Delta E_\pi{}^* = E_\pi(\text{Corphin}) - \left\{ E_\pi(\text{Annulen}) + 2\alpha_N(sp^2) \right\}$$

$$= \Delta E_\pi + 2\alpha_N(sp^2)$$

Die Grösse $\alpha_N(sp^2)$ ist sehr stark abhängig vom Störparameter h_N; wegen des s-Anteils des betrachteten Orbitals ist

$$|\alpha_N(sp^2)| > |h_N \cdot \beta| .$$

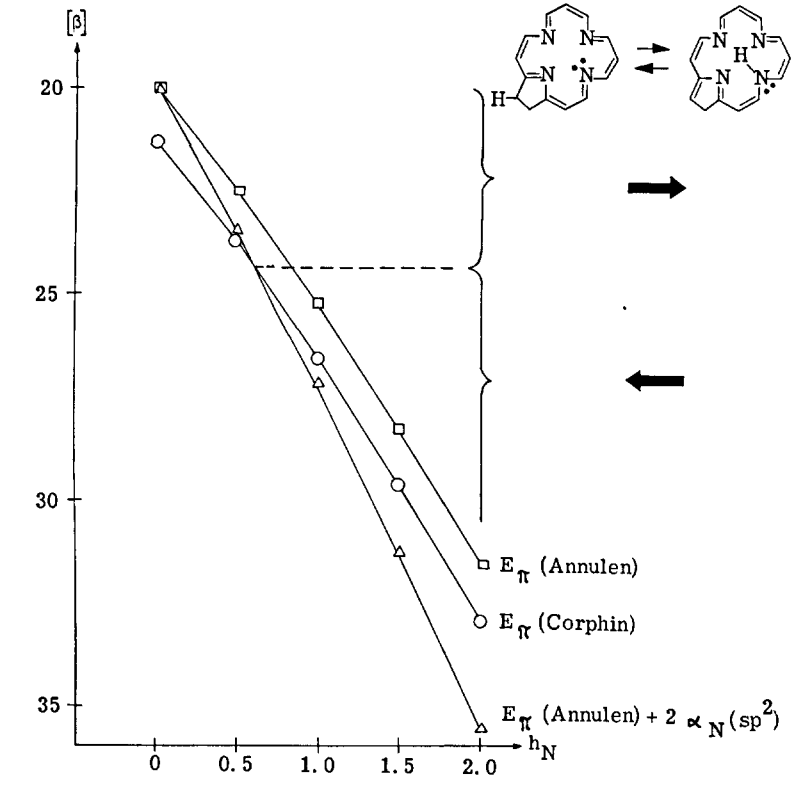
Die in der graphischen Darstellung (Schema XIV) eingezeichneten Werte wurden mit dem Ansatz $\alpha_N(sp^2) = h_N\beta$ berechnet; in Realität wäre der Einfluss der Energie des sp^2-lone-pairs noch grösser. Da die Variation der Elektronegativität eines Atoms die energetische Lage der an diesem lokalisierten einsamen Elektronenpaare stärker beeinflusst als diejenige von in Bindungen involvierten Elektronen (vgl. die Bent'schen Regeln) kann der Einfluss der Störung auf das σ-Bindungssystem vernachlässigt werden, ohne dass dabei der Rahmen der Genauigkeit von HMO-Rechnungen gesprengt wird.

Die Konsequenz der obigen Diskussion ist die, dass, in dramatischer Weise kontrolliert durch die lone-pair-Energie, das Gleichgewicht II stärker auf der Seite von D liegen muss als das Gleichgewicht I auf der Seite von B. Die Beobachtung (Vorliegen von A in Aethanol, Vorliegen von D in Trifluoressigsäure) bestätigt die Voraussage aufs Schönste.

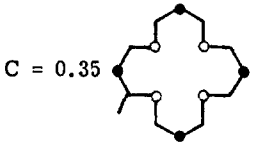
---

1) Dabei scheint es vernünftig, bei der Berechnung von E_π(Corphin) und E_π(Annulen) jeweils denselben Störparameter h_N zu verwenden.

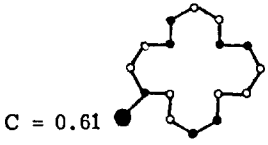
Schema XIV



Schliesslich kann man sich die Frage stellen, ob in Trifluoressigsäure das Gleichgewicht II überhaupt eingestellt wird. Die HMO-Rechnung zeigt, dass der Koeffizient des HOMO (höchsten besetzten Orbitals) an C_{18} bei zunehmendem h_N sehr gross wird:



Ψ_9 ; $h_N = 0$



Ψ_9 ; $h_N = 1$

Die Bildung von D beim Lösen der Octamethylcorphinium - Salze in Trifluoressigsäure könnte also auch die Folge einer "Frontier-Orbital-kontrollierten" (kinetisch kontrollierten) Protonierung sein. Die Tatsache, dass sich die Trifluoressigsäure-Lösungen der metallfreien Corphinium - Salze 16 beim Stehenlassen während einiger Tage bei Raumteperatur praktisch nicht verändern, spricht allerdings gegen eine Interpretation des Vorliegens von D nur als Folge einer kinetischen Reaktionskontrolle.

Die Beobachtung, dass Zugabe von wenig Mineralsäure (H_2SO_4 oder $HClO_4$) zur Trifluoressigsäure-Lösung der Octamethylcorphinium - Salze offenbar wieder zur Bildung eines einfach enaminisierten Corphin - Derivates führt (vgl. die im experimentellen Teil erwähnten Beobachtungen), wurde leider erst spät gemacht und konnte aus Zeitgründen nicht vollständig ausgewertet werden. Unter anderem muss die Frage, weshalb dabei scheinbar eine Verschiebung des Gleichgewichtes C $\rightleftharpoons$ D erfolgt, offen bleiben. Die Annahme dass der Protonierungsgrad des Octamethylcorphinium - Salzes nach Zugabe von stärkeren Säuren zur Trifluoressigsäure-Lösung unverändert bleibt, ist nicht gesichert. - Schliesslich sei noch erwähnt, dass Zugabe von Mineralsäure zur Trifluoressigsäure-Lösung von Palladium(II)-octamethylcorphin-perchlorat 6a zu keinen NMR- oder UV/VIS-spektroskopischen Veränderungen führte (auch 6a liegt in Trifluoressigsäure als Tetraaza-[16]-annulen - Derivat vor).

5. Bemerkung zum paramagnetischen Ringstrom

Zur Interpretation der NMR-Spektren von Benzol - Derivaten werden heute allgemein Ringstrom-Effekte diskutiert. Es ist darauf hinzuweisen, dass Pauling[36] schon 1936 eine halbklassische Ringstrom-Theorie zur Erklärung des hohen Diamagnetismus und der damit einhergehenden Anisotropie dieser Verbindungen entwickelte. 1937 schuf London[37] eine quantenmechanische Ringstrom-Theorie. Später wurde der "chemical shift" in der NMR-Spektroskopie auf die Existenz von durch das angelegte magnetische Feld induzierten Ringströmen in der Elektronenhülle der Kerne zurückgeführt[38]. Die Abschirmungskonstante σ besteht aus zwei Anteilen, einem diamagnetischen und einem paramagnetischen:

$$\vec{H}' = - \vec{H} \cdot \sigma$$

$\vec{H}'$: Magnetfeld am Orte des betrachteten Spins

$\vec{H}$: äusseres Magnetfeld

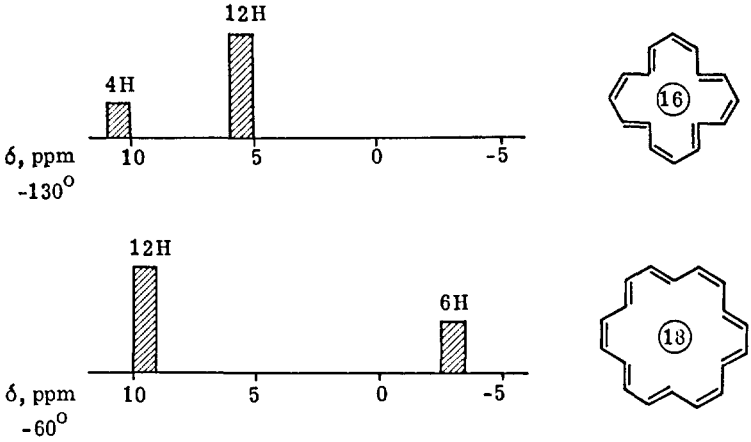
Der Ausdruck zur Berechnung des paramagnetischen Anteils von σ enthält die Eigenfunktionen elektronisch angeregter Zustände. Er wird besonders gross, wenn die betrachtete Molekel energetisch tiefliegende, angeregte Zustände besitzt.

Man kann annehmen, dass in Annulenen induzierte Ringströme durch das gesamte, delokalisierte π-Elektronensystem fliessen. Nach der HMO-Theorie ist das oberste besetzte Orbital von Annuelenen mit 4n π-Elektronen entartet. Diese Entartung entspricht zwar nicht der Realität; dennoch gibt die Theorie insofern den richtigen Sachverhalt wieder, als sie die Existenz eines tiefliegenden, unbesetzten Orbitals voraussagt. Damit besteht die Möglichkeit, dass der bei der NMR-Aufnahme durch das angelegte magnetische Feld induzierte, paramagnetische Ringstrom den diamagnetischen dominiert[39].

Ausgehend von dem schon von London verwendeten Ansatz zur Berechnung der Energie-Eigenwerte der π-Orbitale von Annulenen im magnetischen Feld zeigten Pople und Untch[40], dass für Annulene mit 4n π-Elektronen allgemein ein paramagnetischer- und für solche mit 4n + 2 π-Elektronen ein diamagnetischer Ringstrom resultiert. Der diamagnetische Ringstrom bewirkt eine Verschiebung der NMR-Signale der ausserhalb des Cyclus liegenden Protonen nach tieferem Feld und der innerhalb liegenden Protonen nach höherem Feld; der paramagnetische Ringstrom führt zur gegenläufigen Verschiebung der entsprechenden Signale. - Weiter zeigten Pople und Untch[40], dass durch zunehmende Alternanz oder Abweichung von der Planarität eine starke Abnahme vor allem des paramagnetischen Ringstromes hervorgerufen wird. - Schliesslich ist noch darauf hinzuweisen, dass man den resultierenden Ringstrom in kondensierten, cyclischen π-Systemen als Summe der Ringströme der Teilsysteme auffassen kann[41] (vgl. die Diskussion im Anhang zum experimentellen Teil).

Die schematisch angegebenen NMR-Spektren der unten gezeichneten [16]-[42] und [18]-Annulene[43] illustrierten die Tatsache, dass die Ringstrom-Theorie durch die Messung bestätigt wird (Schema XV):

Schema XV



6. NMR- und UV/VIS-Spektren der Tetraaza-[16]-annulen - Derivate

Obgleich der Name "Annulen" eigentlich für monocyclische, konjugierte Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_n reserviert ist, wurde im Vorangehenden schon mehrfach von protonierten Corphinen als Tetraaza-[16]-annulen - Derivaten gesprochen. Wir wollen damit unterstreichen, dass bei der Protonierung der dargestellten Octamethylcorphine ein neues System entsteht, und die Aufmerksamkeit auf den konjugierten, makrocyclischen Chromophor lenken. Uebrigens wurden Porphine in der Literatur[44] schon verschiedentlich als überbrückte Annulen - Derivate diskutiert (resp. als Quasi-Annulene).

Alle dargestellten Octamethylcorphin - Derivate, Metall-Komplexe und freier Ligand, liegen in reiner Trifluoressigsäure an der bezüglich dem Makrocyclus exocyclischen Doppelbindung protoniert vor, d.h. als Tetraaza-[16]-annulen - Derivate. Diese sind stark sauer; schon Verdünnen der Trifluoressigsäure mit Alkohol im Verhältnis ca. 1/1 führt zur teilweisen Deprotonierung. Die Tatsache, dass die NMR-Spektren in Trifluoressigsäure zu drei Singuletten zusammen fallen und die Elektronenspektren einen völlig anderen Charakter zeigen als z.B. in Aethanol, beweist, dass wirklich neue Spezies vorliegen (vgl. auch Seite 133).

Das metallfreie Tetraaza-[16]-annulen - Derivat unterscheidet sich im Elektronenspektrum von den Metallkomplexen durch eine stärkere Strukturierung der intensiven UV-Banden (wegen der inneren Protonen besitzt es eine niedrigere Symmetrie). Die Diskussion der Unterschiede der verschiedenen Metall-Komplexe (vgl. im experimentellen Teil die Abb. 34 - 37) würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. Es sei nur erwähnt, dass auch die Spektren der Metall-Komplexe eine stärkere Strukturierung zeigen als diejenigen des von J. F. M. Oth und Mitarbeitern untersuchten [16]-Annulens[42].

Gegenüber den entsprechenden Signalen bei Aufnahme in Deuterochloroform (einfach enaminisierte Spezies) sind in den Spektren der Tetraaza-[16]-annulen - Derivate in Trifluoressigsäure die Signale der Methin- und der Methylenprotonen deutlich nach höherem Feld verschoben (vgl. Fig. 31 im experimentellen Teil). Dies zeigt, dass auch hier ein paramagnetischer Ringstrom induziert wird. Dass die Verschiebung nach höherem Feld nicht dramatischer ausfällt (<1 ppm) kann u.a. die folgenden Ursachen haben:

- Die HMO-Rechnung zeigt, dass die Störung des π-Systems durch die Stickstoffatome eine beträchtliche Trennung von HOMO und LUMO zur Folge hat.
- Durch die Protonierung würde in Abwesenheit des Ringstrom-Effektes eine Entschirmung der betrachteten Spins hervorgerufen.

7. Einbau von Metallionen in 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphinium - Salze

Der freie Corphin-Ligand wurde mit verschiedenen Metallionen komplexiert. Damit wollte man nicht nur Octamethylcorphin als tetradentaten Liganden studieren sondern auch dessen Eigenschaften so beeinflussen, dass sich für die Untersuchung von Reaktionen eine grössere Variationsbreite ergab. Insbesondere stellt die Chromatographie robuster Metall-Komplexe keine Probleme.

a) Einbau von Nickel(II)

Nickel(II) konnte durch Kochen von Octamethylcorphinium-chlorid 16a mit einem Ueberschuss von wasserfreiem Nickel(II)-acetat in Acetonitril am Rückfluss während $1^1/2$ Stunden problemlos in den freien Liganden eingebaut werden, wobei eine starke hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Bande im Elektronenspektrum resultierte. Die im Hinblick auf Pyrolyse-Versuche angestrebte Kristallisation als Chlorid missglückte allerdings, möglicherweise wegen des gleichzeitigen Vorlie-

gens einer assoziierten und einer dissoziierten Form. Als Perchlorat liess sich der Komplex jedoch ohne weiteres kristallisieren. Interessanterweise zeigt der Nickel(II)-Komplex 17 offenbar magnetisch anomales Verhalten[45]: In Deuterochloroform liefert er ein durchsichtig interpretierbares NMR-Spektrum, in Deuteromethanol aber liegt er offenbar zumindest teilweise als paramagnetischer, oktaedrisch koordinierter Nickel-Komplex vor, wobei die axialen Ligand-Positionen durch Lösungsmittelmoleküle besetzt sind, und im NMR-Spektrum werden nur vier sehr breite, vermutlich von den Methylgruppen herrührende, singulettoide Signale um 7 ppm beobachtet. Entsprechend zeigen die Elektronenspektren von 17 in Chloroform und in Methanol einen ganz anderen Charakter. Volle Planarität des Liganden des quadratisch-planoid koordinierten Nickel-Komplexes scheint eine Voraussetzung für die Beobachtung magnetisch anomalen Verhaltens zu sein, da dieses weder an Nickel(II)-corrin - Komplexen noch an Nickel(II)-18,19-dihydrooctamethylcorphinperchlorat 20 festgestellt wurde. - Schon bei der Zugabe von wenig Trifluoressigsäure zur Methanol-Lösung von 17 resultiert ein Elektronenspektrum, das offenbar einem protonierten, durch Koordination von zwei Methanol-Molekülen am Zentralatom stabilisierten Nickel(II)-Komplex entspricht, und sich im Charakter stark unterscheidet vom Elektronenspektrum des diamagnetischen, protonierten Komplexes in reiner Trifluoressigsäure und auch von demjenigen des Eduktes.

b) Einbau von Cobalt(II)

Vor allem im Hinblick auf einen Vergleich mit Vitamin B_{12}-Derivaten wurde Dicyanocobalt(III)-octamethylcorphin 18 dargestellt. Komplexiert wurde mit wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid in Gegenwart von Natriumacetat-trihydrat in Methanol bei 50°. Dann wurde in Gegenwart von verdünnter Salzsäure an der Luft oxydiert und der Komplex als Dicyanocobalt(III)-octamethylcorphin 18 isoliert. Das Elektronenspektrum von 18 (Fig. 28) unterscheidet sich von denjenigen von Dicyanocobalt(III)-corrin - Derivaten vor allem durch die ausgesprochen schwache Strukturierung im VIS-Bereich und durch eine bathochrome Verschiebung der UV-Banden.

c) Orientierende Versuche zum Einbau von Lithium(I) und Zink(II)

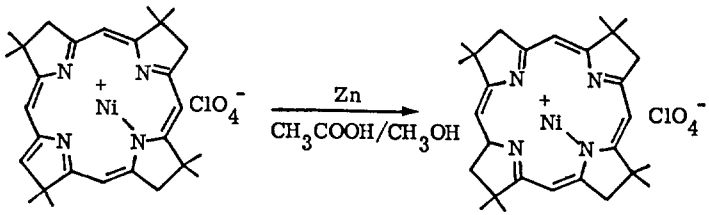
Wie metallfreies Corrin[31] lässt sich auch Octamethylcorphin durch Behandlung mit wasserfreiem Lithiumhydroxid in Chloroform bei Raumteperatur komplexieren. Das Elektronenspektrum des Lithium(I)-Komplexes 19 unterscheidet sich im Charakter stark von demjenigen der deprotonierten, vermutlich zweifach enaminisierten Octamethylcorphinium - Salze und entspricht eher demjenigen des einfach enaminisierten Chlorozink (II)-Komplexes 9. Da sich auch dieses neutrale Octamethylcorphin - Derivat als ausgesprochen schwerlöslich erwies, wurde auf dessen vollständige Charakterisierung verzichtet.

Zur Bestätigung der bei Versuchen zur Reduktion von metallfreiem Octamethylcorphin gemachten Erfahrungen wurde gezeigt, dass sich Octamethylcorphiniumchlorid 16a selbst in einem Gemisch von Essigsäure und Trifluoressigsäure durch Zink(II)-Ionen komplexieren lässt (UV-spektroskopisch und durch DC-Vergleich).

8. Reduktion von Nickel(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin-perchlorat und von Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin

Da die im Hinblick auf die ursprüngliche Zielsetzung unternommenen Versuche zur Reduktion des metallfreien Octamethylcorphins erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bereiteten, und da bei der Reduktion mit metallischem Zink in Essigsäure resp. Essigsäure/Trifluoressigsäure - Gemischen scheinbar vor allem Komplexierung erfolgte, wurde vorerst die Reduktion von Metall-Komplexen untersucht. Später wurde dann in Anbetracht der in Abschnitt 1c) geschilderten Umstände und aus Zeitgründen auf die Untersuchung der Reduktion des freien Liganden verzichtet.

Durch Behandlung mit Zink in Essigsäure/Methanol lässt sich Nickel(II)-octamethylcorphin-perchlorat 17 praktisch quantitativ in Nickel(II)-18,19-dihydrooctamethylcorphin 20 überführen. Die Struktur von 20 ist durch die im experimentellen Teil diskutierten analytischen und spektroskopischen Daten hinreichend gesichert.



17 20

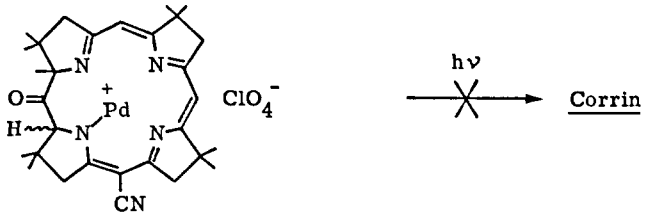
Damit ist unseres Wissens erstmals ein wohldefiniertes Dihydrocorphin (ein 2,3, 7,8,12,13,17,18,19,24 Decahydro-dehydroporphin - Derivat; der Einfacheit halber behalten wir hier die sich vom Corphin ableitende Numerierung bei) als Metall-Komplex in kristalliner Form isoliert worden[1].

Durch Behandlung mit Osmiumtetroxid führte S. Farooq[46] 20 in ein kristallines Diol über, aus welchem er in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure in rückflussierendem Benzol Wasser abspalten konnte. Das resultierende, kristalline Nickel(II)-20-keto-1,18,19,20-tetrahydrooctamethylcorphin-perchlorat liess sich jedoch weder thermisch noch photochemisch zum entsprechenden Nickel(II)-corrin - Komplex decarbonylieren (vgl. Schema XVI). Diese unter Verlust von C_{20} verlaufende Corphin⟶Corrin - Reaktionssequenz wäre im Hinblick auf die in Abschnitt 1c) geschilderten, neuen Erkenntnisse über die Biosynthese von Vitamin B_{12} von Interesse gewesen[2].

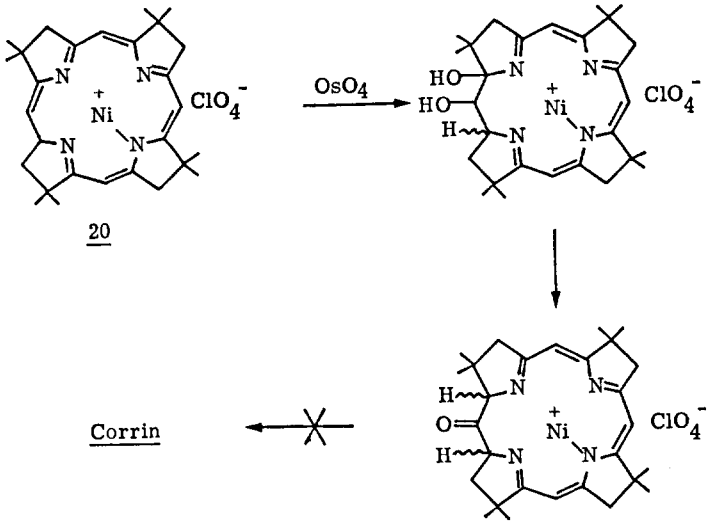
---

1) Unter ähnlichen Bedingungen hatte schon B. Salmond[28] aus dem Palladium(II)-Komplex 6a einen reduzierten Komplex erhalten, diesen aber nie rein darstellen können.

2) Es ist hier auch zu erwähnen, dass H. Gschwend[47] auf dem im Folgenden angegebenen Weg gleichfalls nicht zu Corrin-Komplexen gelangte:



Schema XVI



20

Vorversuche zur Fragmentierung des Makrocyclus von 20 im Sinne der in Schema IV angegebenen hypothetischen Reaktion zu Dehydro-seco-corrin blieben ohne Erfolg. Die dabei gewonnenen Erfahrungen zur Reaktivität von 20 werden im experimentellen Teil erwähnt. - Es sei hier nur noch darauf hingewiesen, dass 20 prinzipiell durch Deprotonierung in das (aromatische) Dianion desselben 1,5,9,13-Tetraaza-[16]-annulen - Derivates überführbar sein könnte, das durch Protonierung von Nickel(II)-octamethylcorphin-perchlorat 17 entsteht.

Da die Reduktion des Zink-Komplexes 9 unter den beim Nickel-Komplex 17 angewandten Bedingungen anfänglich an experimentellen Schwierigkeiten scheiterte, wurde mit Natriumborcyanhydrid in Trifluoraethanol reduziert. Man hoffte, mit Hilfe dieses selbst in schwach sauren Medien beständigen Hydrid-Donors Chlorozink(II)-octamethyl-corphin 9 selektiv bis zur Dihydrostufe reduzieren zu können. Tatsächlich wurde aber unter den Reaktionsbedingungen ein 1,18,19,20-Tetrahydrocorphin - Derivat gebildet. Dieser nicht kristalline Komplex konnte durch Behandlung mit Trifluoressigsäure in Acetonitril in den freien Liganden übergeführt werden, welcher sich mit Nickel(II) komplexieren und hierauf als Perchlorat kristallisieren liess. Die relative Konfiguration des derart dargestellten Nickel(II)-1,18,19,20-tetrahydrooctamethylcorphin-perchlorates[22] (ein Dodecahydro-dehydro-

porphin - Derivat, das das π-Elektronensystem des Corrins besitzt) an den Zentren 1 und 19 geht indessen aus den im experimentellen Teil diskutierten spektroskopischen Daten nicht hervor. Frühzeitiges Abbrechen der Reaktion des Zink-Komplexes 9 mit Natriumborcyanhydrid führte zu Gemischen von Corphin-, Dihydrocorphin- und Tetrahydrocorphin-Komplex. Die chromatographische Reinigung dieses Gemisches von Zink-Komplexen bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Immerhin konnte man dünnschichtchromatographisch ein Produkt isolieren, das mit dem aus 9 durch elektrochemische Reduktion oder durch die unten besprochene Reduktion mit Zink in Essigsäure/Methanol erhaltenen Produkt bezüglich RF-Wert im DC und UV/VIS-Spektrum übereinstimmte.

Schliesslich fand man, dass sich Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 auch mit Zink im Essigsäure/Methanol - Gemisch zu einem Dihydrocorphin reduzieren lässt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei stark abhängig vom Verhältnis Essigsäure/Methanol. Die besten praeparativen Resultate wurden erzielt, wenn mit wenig (1/10) Essigsäure bei erhöhter Temperatur gearbeitet wurde. Die chromatographische Reinigung des so erhaltenen Komplexes bereitete (möglicherweise wegen Anlagerung von Wasser an die 1,20 Doppelbindung) Schwierigkeiten. Es gelang aber schliesslich, das Produkt durch Behandlung mit wässrigem Kaliumbromid in den Bromozink(II)-Komplex 21 überzuführen und diesen direkt zu kristallisieren. Die Hoffnung, das grosse Bromidion führe zu einer eindeutigen Bevorzugung eines der beiden möglichen diastereomaren Komplexe bestätigte sich indessen nicht. Das NMR-Spektrum von Bromozink(II)-18,19-dihydrooctamethylcorphin 21 weist eindeutig auf das Vorliegen von Diastereomeren hin. Die Anwesenheit geringer Verunreinigungen im Produkt lässt sich ausserdem nicht ausschliessen[1].

21 lässt sich unter den Bedingungen (Acetonitril/Trifluoressigsäure), unter denen der Zink-tetrahydrocorphin - Komplex in den freien Liganden übergeführt wird, nicht dekomplexieren. Erst bei Verwendung von wässriger Salzsäure wird ein freier Ligand gebildet (der indessen nicht rein dargestellt wurde). Versuche, daraus kirstallines Nickel(II)-18,19-dihydrooctamethylcorphin-perchlorat zu erhalten, schlugen fehl, offenbar weil der gebildete Nickel-Komplex Verunreinigungen enthielt, die sich chromatographisch nicht abtrennen liessen.

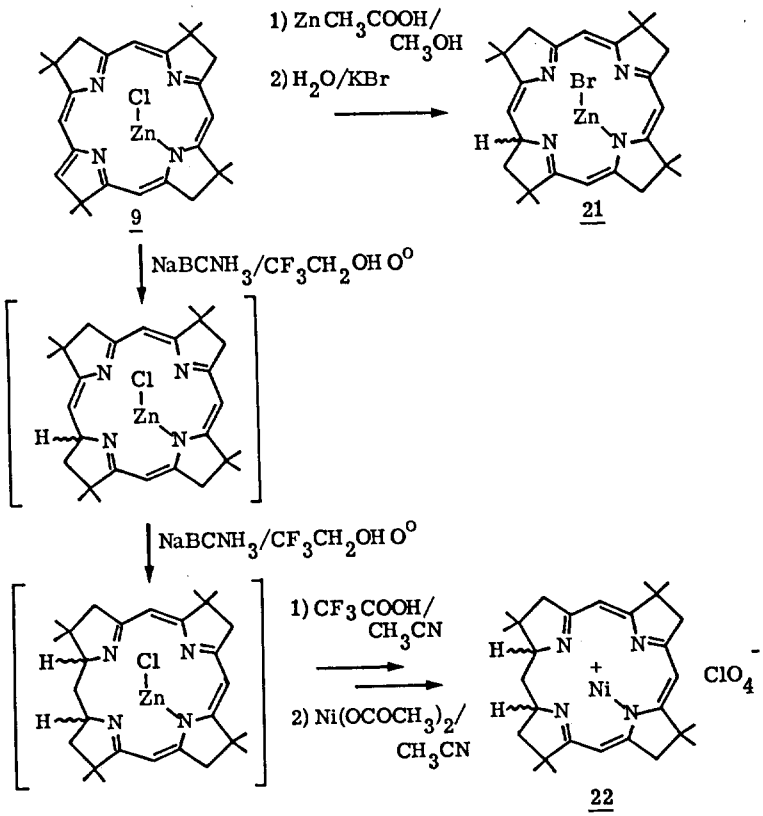
---

1) Versuche, 21 in ein (ionisches) Tetrafluoroborat überzuführen und so die Bildung von Diastereomeren zu umgehen, wurden nicht durchgeführt.

Es sei hier auch auf die Bemerkung (Seite 140 im experimentellen Teil) zu Versuchen zur Ueberführung von 21 in Chlorozink(II)-20-keto-1,18,19,20-tetrahydro-octamethylcorphin und zu dessen Decarbonylierung hingewiesen.

Schema XVII fasst die oben geschilderten Versuche zusammen.

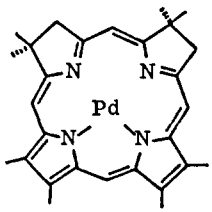
Schema VXII



9. Pyrolyse von Octamethylcorphin - Derivaten

Im Anhang zum experimentellen Teil werden Versuche besprochen, welche die Ueberführung von Corphin- in Hexahydroporphin - Derivate zum Ziele hatten. Angesichts der enormen Oxydationsempfindlichkeit von Palladium(II)-2,2,7,7,12,12,17,18-octaaethyl-2,3,7,8,12,13-hexahydroporphin[48] erstaunt es nicht, dass es bei der Pyrolyse von an Silicagel adsorbiertem Palladium(II)-octaaethylcorphin-chlorid 6d (aus 6a durch Anionenaustausch erhalten) bei 200° nur gelang, ein Dehydrierungsprodukt, Palladium(II)-2,2,7,7,12,13,17,18-octamethyl-2,3,7,8-tetrahydroporphin 25, in kristalliner Form zu isolieren. Obgleich das Produkt, selber sehr oxydationsempfindlich, eine geringe Menge einer unbekannten Verunreinigung enthielt, scheint uns dieser Versuch aus zwei Gründen erwähnenswert: Erstens gibt es unseres Wissens bis heute keine sterisch einheitlich verlaufende Synthese von a-Tetrahydroporphin - Derivaten[1)], und zweitens ist die hohe Aktivierungsenergie, die die vom Octamethylcorphin zum Octamethylhexahydroporphin führende sigmatrope 1,5-Methylwanderung scheinbar erfordert, bemerkenswert.

Schliesslich sei hier auf die Bemerkung (im experimentellen Teil, Seite 152 zur Pyrolyse von Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 und Octamethylcorphinium-chlorid 16a verwiesen.



25

1) In der Lit. auch als Hypochlorine oder Isobakteriochlorine bezeichnet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für die Bestimmung der analytischen und spektroskopischen Daten sei folgenden Herren und ihren Mitarbeitern gedankt:

Herrn W. Manser : Mikroanalysen, osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen[49] und pK^*_{MCS} -Bestimmungen[50].

Herrn PD Dr. J. Seibl : Massenspektren, wo nicht anders erwähnt aufgenommen auf Hitachi RMU/60, doppelte Fokussierung, 70 eV. Angabe der ungefähren Zuführungstemperatur.
Vgl. zur Interpretation z.B.[51].

Herrn Prof. Dr. W. Simon : IR-Spektren, aufgenommen auf Perkin-Elmer Spektrograph PE 125. Intensitäten: vs sehr stark, s stark, m mittel, w schwach. Für routinemässige Spektren wurde das Modell PE 257 benützt. Wo nicht anders vermerkt, wurden alle Banden angegeben.

UV/VIS-Spektren, aufgenommen auf Cary Spektrophotometer Modell 14. Für Routine-Aufnahmen wurden die Modelle Perkin-Elmer PE 137 UV und PE 402 benützt.

Die geschätzte Fehlergrenze für die angegebenen ε-Werte beträgt $\pm$ 5 %.

Herrn Prof. Dr. W. Simon und
Herrn Prof. Dr. J.F.M. Oth

NMR-Spektren, aufgenommen auf Varian Spektrometer HA-100 (100 MHz) und (speziell vermerkt) A-60 (60 MHz). Für Routine-Aufnahmen wurde das Modell Varian T-60 benützt. Es bedeutet: s Singlett, d Doublett, m Multiplett.

Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur nach Dr. Tottoli bestimmt: die angegebenen Werte sind nicht korrigiert.

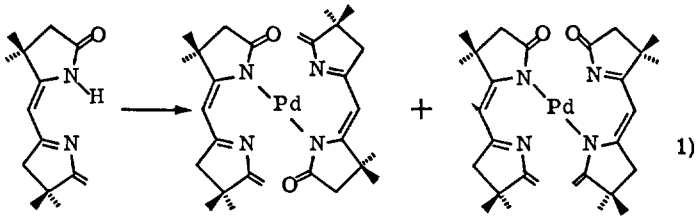
Es werden folgende Abkürzungen verwendet: RT Raumtemperatur, HV Hochvakuum (10^{-1} - 10^{-3} mm Quecksilbersäule), DC Dünnschichtchromatogramm, RF - Wert "ratio of fronts", Smp. Schmelzpunkt.

Qualität verwendeter Reagentien (im Text mit *) bezeichnet)

Acetonitril	: FLUKA AG, purum, 2mal destilliert über Phosphorpentoxid.
Aethanol	: FLUKA AG, absolut Ph. Helv. V.
Aether	: Diaethylaether, FLUKA AG, absolut
N-Aethyl-diisopropylamin	: FLUKA AG, purum, bei Normaldruck unter Stickstoff über Natrium destilliert.
Benzol	: MERCK, kristallisierbar, zur Analyse.
Chloroform	: MERCK, p. a. mit 1 % Aethanol, frisch durch basisches Alox filtriert.
Cobalt(II)-chlorid	: Ueberlassen von P. Schneider; wasserfrei, mit Thionylchlorid entwässert.
Cyclohexan	: 2mal destilliert bei Normaldruck.
DBU	: 1,8-Diaza-bicyclo[5,4,0]-undec-7-en, destilliert am HV unter Stickstoff über Kalium.
Diisopropylamino-polystyrol	: Ueberlassen von J. Schreiber; vor Gebrauch mehrfach mit Chloroform gewaschen und anschliessend am HV getrocknet.
Essigester	: Aethylacetat, filtriert durch basisches ALOX (Woelm), aufbewahrt über basischem ALOX.
Essigsäure	: MERCK, zur Analyse 99 - 100 %.
Hexan	: MERCK, n-Hexan für die Spektroskopie.
Hexaquozink(II)-perchlorat	: FLUKA AG, purum krist.
Kaliumbicarbonat	: Ph. Helv. V.
Kaliumbromid	: MERCK, zur Analyse.
Kaliumcarbonat	: MERCK, zur Analyse.
Kaliumcyanid	: MERCK, zur Analyse.
Kalium-tert.-butanolat	: Lösungen hergestellt durch Auflösen der entsprechenden, unter Hexan geschnittenen Menge Kalium in 2mal über Kalium destilliertem tert. Butanol.
Lithiumhydroxid	: FA. BENDER-HOBEIN, Zürich, wasserfrei.
Methanol	: FLUKA AG, absolut und Aceton-frei, puriss p.a.
Methylenchlorid	: über Calziumchlorid destilliert und frisch durch basisches ALOX filtriert.
Natriumacetat-trihydrat	: MERCK, p. a.
Natriumbicarbonat	: Ph. Helv. V.
Natriumborcyanhydrid	: Natrium-cyanotrihydridoborat, FLUKA AG, purum, gereinigt nach[52].

Natriumchlorid	: MERCK, kristallisiert, zur Analyse.
Natriumjodid	: FLUKA AG, puriss.
Natriumperchlorat	: FLUKA AG, puriss.
Natriumsulfat	: MERCK, wasserfrei, p. a.
Nickelacetat	: Fa. BENDER-HOBEIN, Zürich, wasserfrei.
Nickelperchlorat	: wasserfreie Lösungen in Acetonitril wie folgt hergestellt: Lösen von 9.14 g Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat (FLUKA AG, purum krist.) in ca. 100 ml Acetonnitril. Mehrfach auf 2/3 des Volumens eingeengt und das abdestillierte Acetonitril-Wasser-Azeotrop durch frisches Acetonitril *) ersetzt. Die Lösung am Schluss auf ca. 100 ml ergänzt.
Palladium(II)-acetat	: hergestellt aus Palladium(II)-nitrat-dihydrat (FLUKA AG, purum) wie folgt: Lösen in konzentrierter Salpetersäure, einengen bei 80° zu einer möglichst konzentrierten, gerade noch homogenen Lösung, zugeben der 20-fachen Menge, auf 80° vorgewärmte Essigsäure *) und auskristallisieren lassen (vorerst bei RT und anschliessend über Nacht bei 4°). Umkristallisieren aus heissem Benzol/Essigsäure. Ausbeute ca. 50 %.
Perchlorsäure	: FLUKA AG, puriss., ca. 75 %.
Salzsäure	: MERCK, puriss.
Schwefelsäure	: MERCK, p. a., 96 - 98 %.
Silicagel	: Dünnschichtchromatographie: MERCK, DC-Fertigplatten, Kieselgel F_{254}, 0.25 mm; MERCK, Kieselgel G nach Stahl, für die Dünnschichtchromatographie (bei Zusatz von Salzen). Dickschichtchromatographie: MERCK, Kieselgel PSC; MERCK, Kieselgel $PF_{254+366}$ für die praeparative Schichtchromatographie (bei Zusatz von Salzen). Säulenchromatographie: MERCK, Kieselgel 0.05 - 0.2 für die Säulenchromatographie.
Sulfolan	: Tetramethylensulfon, FLUKA AG, purum, einmal destilliert über Kaliumhydroxid, einmal destilliert über Calziumhydrid am HV.
Triaethyloxonium-tetrafluoroborat-Lösung	: Hergestellt nach [53]. Lösen von 2.84 g in 8.46 ml Methylenchlorid *) ergibt 10 ml 1.5 M Lösung.
2,2,2-Trifluoraethanol	: FLUKA AG, puriss.
Trifluoressigsäure	: FLUKA AG, purum, destilliert bei Normaldruck unter Stickstoff.
Triphenylphosphin	: FLUKA AG, puriss.
Zink	: Ph. Helv. V, granuliert.
Zink(II)-chlorid	: RIEDEL-DE HAEN AG, rein, Stangen.

1. Darstellung von Palladium(II)-praecorphin-perchlorat und von Palladium(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin - Derivaten



1)

1
$C_{14}H_{20}N_2O$
MG 232.33

2
$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$
MG 569.04

3
$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$
MG 569.04

2.32 g (10 mMol) bicyclisches Enamid 1[2] wurden in 100 ml Benzol *) und 1.7 ml (10 mMol) Aethyldiisopropylamin *) gelöst und im mit Alu-Folie umhüllten Kolben auf 36° erwärmt. Dann wurden 1.18 g (5.26 mMol) kristallines Palladium (II)-acetat *) zugegeben. Es entstand eine homogene Lösung. Diese wurde bei 36° unter Stickstoff gerührt. Nach zwei Stunden war kein Edukt mehr vorhanden (DC; Silicagel *); Benzol/Aceton/Triaethylamin = 28/5/1). Die nunmehr tief gelbbraune Suspension wurde am Rotationsverdampfer völlig eingeengt, in 20 ml Methylenchlorid *) gelöst, direkt auf die Säule gegeben und chromatographiert (Stufensäule; umwickelt mit Alu-Folie; 130 g Silicagel *); aufgezogen mit Benzol/Aceton/Triaethylamin = 28/5/1; eluiert mit demselben Gemisch; Fraktionen à ca. 20 ml). Die am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengten und anschliessend über Nacht bei RT am HV getrockneten, dünnschichtchromatographisch einheitlichen, gelben Fraktionen 1 - 11 vom RF-Wert 0.49 (siehe oben) enthielten 971 mg rohen trans-Komplex 2, die ebenso getrockneten, gelben Fraktionen 13 - 43 vom RF-Wert 0.18 1780 mg rohen cis-Komplex 3. Vom trans-Komplex 2 liessen sich aus Methylenchlorid *) (+ eine Spur Benzol [3])/Aether *) 783 mg (27.5 %) und aus der Mutterlauge weitere 102 mg (3.6 %) kristallisieren. Vom cis-Komplex 3 kristallisierten aus einer konzentrierteren Methylenchloridlösung *) durch Zugabe von Aether *) 1513 mg (53.2 %) und aus der Mutterlauge weitere 50 mg (1.8 %). Beide Komplexe

---

1) 2 und 3 wurden schon von A.P. Johnson synthetisiert [17,54]. Die Reaktion wurde von H.P. Isenring im Rahmen seiner Diplomarbeit optimiert[55].

2) Hergestellt nach[16], Smp. 153°.

waren im DC einheitlich (siehe oben) und IR- und UV-spektroskopisch praktisch identisch mit dem Analysenmaterial. Zur Charakterisierung der beiden Verbindungen gelangten vier Mal aus Methylenchlorid *)/Aether *) umkristallisierte und sechs Tage bei RT am HV getrocknete Proben.

Bemerkung: Die für die Herstellung von Corphin-Komplexen wichtige, photochemische Isomerisierung 3 ⟶ 2 ist auf Seite 60 beschrieben.

Trans-Komplex 2:

$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$	ber. C 59.13 % H 6.74 % N 9.86 % gef. 58.87 6.71 9.83
Molekulargewicht[1]	ber. 569 gef. 564 (gemessen in CH_2Cl_2 bei 25°; c = 1.226 mg Substanz/g Lsm).
Smp.	240° (Zers.) (unter Vakuum eingeschmolzen)
UV nm (ε) C_2H_5OH	223 (25200, Schulter), 260 (11700), 290 (8680), 386 (14450) (vgl. Fig. 1)
IR cm^{-1} $CHCl_3$ 1.5 %	2970 m, 2930 m, 2870 w, 1689 s, 1646 m, 1575 s, 1505 vs (breit), 1463 m, 1444 w, 1427 s, 1388 m (scharf), 1367 m (scharf), 1330 w, 1300 m, 1280 s (scharf), 1249 vs, 1162 s, 1149 s, 1105 w, 1036 w, 988 w, 967 w, 905 w, 892 w, 847 m, 831 w, 590 m (scharf)
NMR ppm $CDCl_3$	1.11, 1.21, 1.28, 1.33 (4 s, je 2 CH_3/24 H), um 1.6 (s, H_2O), 2.20 (s/4 H), 2.52/2.68 (AB-System, J = 18 Hz, 2 CH_2/4 H), 4.23 (s/2 H), 5.04 (s/4 H)[2]
NMR ppm[1] CD_2Cl_2	1.10, 1.20, 1.24, 1.33 (4 s, je 2 CH_3/24 H), 2.14/2.21 (AB-System, J = 18 Hz, 2 CH_2/4 H), 2.53/2.68 (AB-System, J = 18 Hz, 2 CH_2/4 H), 4.26 (s/2 H), 5.02 (s/2 H), 5.10 (s/2 H)
MS m/e[3] [4] 140°	574 (3 %, 2 %), 573 (12 %, 11 %), 572 (38 %, 38 %), 571 (32 %, 24 %), 570 (80 %, 80 %), 569 (43 %, 28 %), 568 (100 %, 100 %, M^+/Pd^{106}), 567 (84 %, 74 %), 566 (42 %, 32 %), 565

1) Mit früher hergestelltem, reinem 2 gemessen.

2) Bei besserer apparativer Einstellung: zwei Singulette bei 5.035 und 5.05 (zusammen 4 H)[1]

3) Gemessen mit Hiachi RMU/6 M.

4) Die für den natürlichen Gehalt an C^{12}, C^{13} und Pd^{102}, Pd^{104}, Pd^{105}, Pd^{106}, Pd^{108}, Pd^{110} berechneten Intensitäten sind unterstrichen angegeben. Es sind alle Piks mit m/e > 200 und relativer Intensität > 10 % angeführt.

(8 %, 8 %), 564 (4.5 %, 3 %), 559 (2 %), 558 (9 %), 557 (28 %), 556 (18 %), 555 (60 %), 554 (22 %), 553 (74.5 %, $M^+ - CH_3/Pd^{106}$), 552 (55 %), 551 (26 %), 540 (11.5 %), 539 (10.5 %), 538 (6.5 %, $M^+ - C_2H_6/Pd^{106}$), 354 (37 %), 353 (20 %), 352 (80 %), 351 (27 %), 350 (94 %), 349 (80 %), 348 (41 %), 340 (14.5 %), 339 (19 %), 338 (20 %), 337 (31 %, $M^+ - (1 - H)$), 336 (25 %), 335 (19 %), 334 (10 %), 333 (10 %), 326 (12 %), 324 (18 %), 323 (14 %), 322 (16 %), 321 (15 %), 286 (9 %), $285^1/2$ (6 %), 285 (19 %), $284^1/2$ (6.5 %), 284 (23 %), M^{2+}/Pd^{106}), $283^1/2$ (17 %), 283 (8 %), 270 (10 %), $269^1/2$ (3.5 %), 269 (12.5 %), $268^1/2$ (7 %), 268 (6 %), 255 (13 %), 241 (10 %), 232 (20 %), 231 (83 %, $\underline{1}^+ - H$), 229 (25 %), 227 (11 %), 219 (19 %), 218 (19 %), 217 (76 %, $\underline{1}^+ - CH_3$), 216 (14.5 %), 215 (41 %), 214 (10 %), 213 (14.5 %), 203 (23 %), 202 (12 %), 201 (38 %, $\underline{1}^+ - H - C_2H_6$), 200 (11 %),

DC

Silicagel *); Benzol/Aceton/Triaethylamin = 28/5/1; RF = 0.5

Silicagel *); Essigester/Triaethylamin = 19/1; RF = 0.62

Cis-Komplex 3:

$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$	ber. C 59.13 % H 6.74 % N 9.86 % gef. 59.11 6.76 9.95
Molekulargewicht[1)]	ber. 569 gef. 573 (gemessen in CH_2Cl_2 bei 25°; c = 1.635 mg Substanz/g Lsm.)
Smp.	250° (Zers.) (unter Vakuum eingeschmolzen)
UV nm (ε) C_2H_5OH	222 (25900, Schulter), 258 (12300, Schulter), 286.5 (7790, Schulter), 301 (7610), 381 (16000) (vgl. Fig. 2)
IR cm^{-1} $CHCl_3$ 1.5 %	2990 m (Schulter), 2965 s, 2930 m, 2870 w, 1685 s (breit), 1646 m, 1569 s, 1508 vs, 1500 vs, 1462 m, 1442 m, 1427 s, 1419 s, 1409 m (Schulter), 1385 m, 1365 m, 1330 w, 1300 m, 1284 s, 1250 vs, 1160 s, 1149 s, 1103 w, 1036 w, 987 w, 965 w, 905 w, 889 w, 845 m, 831 w, 590 m
NMR ppm $CDCl_3$	1.08, 1.12, 1.22, 1.55 (4 s, je 2 CH_3/24 H), 2.13/2.43 (AB-System, J = 17 Hz, 2 CH_2/3,6 H), 2.55 (s. 1 Signal des AB-Systems als schwache Verbreiterung der Basis sichtbar/4.4 H), 4.20 (s/2 H), 5.03 (s/4 H)

1) Mit früher hergestelltem, reinem 3 gemessen.

MS m/e [1) 2)] 340°	574 (3 %, 2 %), 573 (11 %, 10 %), 572 (34 %, 33 %), 571 (30 %, 21 %), 570 (64 %, 70 %), 569 (44 %, 25 %), 568 (88 %, 88 %, M^+/Pd^{106}), 567 (79 %, 65 %), 566 (46 %, 28 %), 565 (12 %, 7 %), 564 (6 %, 3 %), 559 (3 %), 558 (10 %), 557 (30 %), 556 (22 %), 555 (72 %), 554 (24 %), 553 (72 %, $M^+ - CH_3/Pd^{106}$), 552 (55 %), 551 (29 %), 550 (4 %), 542 (16 %), 540 (20 %), 539 (16 %), 538 (11 %, $M^+ - C_2H_6/Pd^{106}$), 527 (11 %), 525 (14 %), 524 (10 %), 512 (11 %), 484 (11 %), 354 (32 %), 353 (19 %), 352 (72 %), 351 (26 %), 350 (80 %), 349 (72 %), 348 (36 %), 339 (16 %), 338 (14 %), 337 (20 %, $M^+ - (1 - H)$), 336 (18 %), 335 (19 %), 324 (16 %), 323 (14 %), 322 (16 %), 321 (13 %), 286 (16 %), $285^1/2$ (9 %), 285 (31 %), $284^1/2$ (11 %), 284 (44 %, M^{2+}/Pd^{106}), $283^1/2$ (26 %), 283 (12 %), 278 (10 %), $277^1/2$ (4 %), 277 (10 %), $276^1/2$ (5 %), 276 (11 %), $275^1/2$ (7 %), 275 (5 %), 271 (8 %), $270^1/2$ (5 %), 270 (16 %), $269^1/2$ (8 %), 269 (23 %), $268^1/2$ (14 %), 268 (16 %), 256 (13 %), 255 (16 %), 254 (14 %), 253 (11 %), 240 (11 %), 239 (13 %), 233 (10 %), 232 (28 %), 231 (97 %, $1^+ - H$), 230 (11 %), 229 (21 %), 228 (12 %), 227 (12 %), 219 (22 %), 218 (25 %), 217 (100 %, $1^+ - CH_3$), 216 (11 %), 215 (38 %), 214 (13 %), 213 (16 %), 203 (24 %), 202 (13 %), 201 (39 %), 200 (16 %)
DC	Silicagel *); Benzol/Aceton/Triaethylamin = 28/5/1; RF = 0.26
	Silicagel *); Essigester/Triaethylamin = 19/1; RF = 0.41

Im IR-, UV- und Massenspektrum[2)] zeigen die Komplexe 2 und 3 geringe Unterschiede vgl. Fig. 1 und 2. Im NMR-Spektrum unterscheiden sie sich durch die chemische Verschiebung der vier Methyl-Signale, durch die relative chemische Verschiebung der in ein AB-System aufgespaltenen Signale der Methylengruppen α zu C=O und der nicht aufgespaltenen Signale der allylischen Methylengruppen sowie durch die im Falle von 2 auftretende Aufspaltung der Signale der exocyclischen Methylenprotonen. Das Erscheinen von vier Methyl- und aufgespaltenen allylischen Methylen-Signalen ist eine Folge der nicht planaren Koordination um das Zentralatom. Augenfällig ist der Unterschied zwischen 2 und 3 im dünnschichtchromatographischen Verhalten. 2 weist höhere RF-Werte auf, was der Erwartung eines geringeren Dipolmomentes für den trans-Komplex entspricht.

---

1) Die für den natürlichen Gehalt an C^{12}, C^{13} und Pd^{102}, Pd^{104}, Pd^{105}, Pd^{106}, Pd^{108}, Pd^{110} berechneten Intensitäten sind unterstrichen angegeben. Es sind alle Piks mit m/e > 200 und relativer Intensität > 10 % angeführt.

2) Ein bei 350° aufgenommenes MS von 2 weist gegenüber dem oben angeführten, bei 140° aufgenommenen Spektrum nur sehr geringe Differenzen auf.

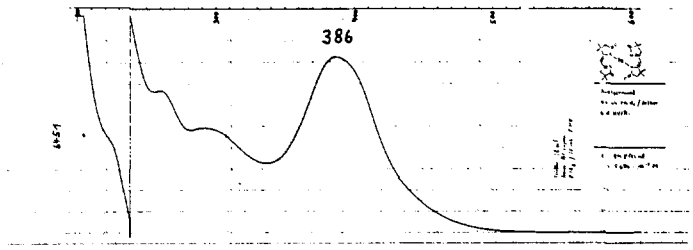


Fig. 1

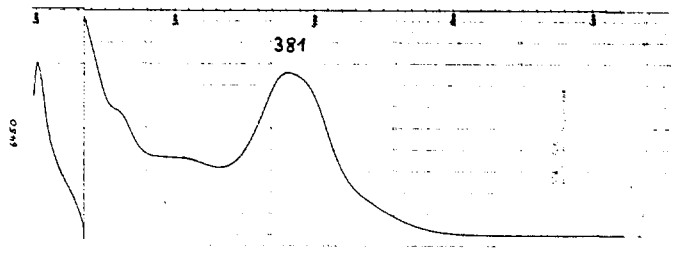
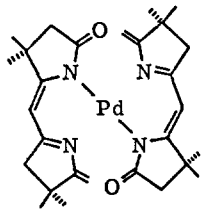
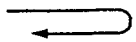


Fig. 2

Die cis- resp. trans-Konfiguration der Pd-Komplexe des bidentaten bicyclischen Enamides 1 wird durch das folgende Experiment bewiesen:



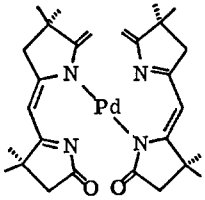
CH_3COOH in CH_2Cl_2/RT



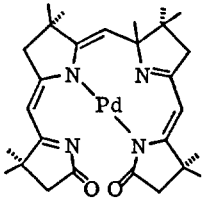
2

$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$

MG 569.04



CH_3COOH in CH_2Cl_2/RT



3

$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$

MG 569.04

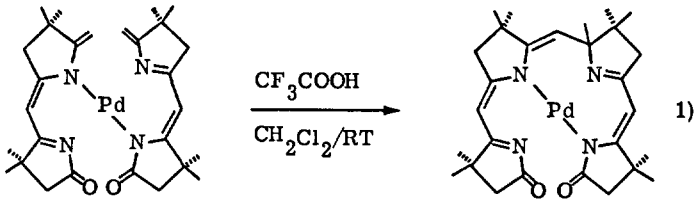
4

$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$

MG 569.04

114 mg (0.2 mMol) trans-Komplex 2 wurden in 10 ml Methylenchlorid *), welches 12 mg (0.2 mMol) Essigsäure *) enthielt, während 20 Stunden bei RT unter Lichtausschluss stehen gelassen. Dann wurden 138 mg (1.0 mMol) festes, wasserfreies Kaliumcarbonat*) zugegeben, wurde eine halbe Stunde bei RT gerührt, durch D3 filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt. Kristallisation des praktisch DC-reinen (Silicagel *); Essigester/Triaethylamin = 19/1; RF = 0.60) Rückstandes aus Methylenchlorid *)/Aether *) (möglichst unter Lichtausschluss) und Trocknung während zwei Tagen bei RT am HV lieferte 104 mg (91 %) unveränderten trans-Komplex 2, der im UV/VIS-, IR- und NMR-Spektrum und im DC (siehe oben) mit authentischem 2 völlig übereinstimmte. Im DC der Mutterlauge war neben 2 eine Spur einer Verunreinigung (vermutlich durch Photoisomerisierung entstandenes 3) zu erkennen.

Ebenso wurden 114 mg (0.2 mMol) cis-Komplex 3 in 10 ml Methylenchlorid *), welches 12 mg (0.2 mMol) Essigsäure *) enthielt, während 20 Stunden bei RT unter Lichtausschluss stehen gelassen. Dann wurden 138 mg (1.0 mMol) festes, wasserfreies Kaliumcarbonat [3] zugegeben, wurde bei RT eine halbe Stunde gerührt, durch D3 filtriert und zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in abs. Aether *) gelöst, nochmals filtriert, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und kurz bei RT am HV getrocknet. Kristallisation des praktisch DC-reinen (Silicagel *); Essigester/Triaethylamin = 19/1; RF = 0.42), schaumig erstarrten, gelben Rohproduktes aus Aethanol *) in der Kälte und Trocknung während 2 Tagen bei RT am HV lieferte 116 mg (94.5 %; Lsm.-Korrektur gemäss NMR-Spektrum: 1.0 Mol C_2H_5OH) Palladium-Komplex 4, der im UV/VIS-, im IR- und im NMR-Spektrum und im DC (siehe oben) gänzlich mit dem vollständig charakterisierten 4 (vgl. den anschliessend beschriebenen Ansatz) übereinstimmte. Im DC der Mutterlauge war neben 4 eine Spur einer Verunreinigung (Palladium-Komplex 2?) zu erkennen.



1)

3

$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$

MG 569.04

4

$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$

MG 569.04

Zu 150 mg (0.264 mMol) cis-Komplex 3 in 10 ml Methylenchlorid *) unter Stickstoff wurden drei Tropfen Trifluoressigsäure *) gegeben. Die Lösung wurde 20 Minuten unter Lichtausschluss stehen gelassen, wobei sie sich rötlich verfärbte. Dann wurde bei 0° ein Ueberschuss (250 mg) festen, wasserfreien Kaliumcarbonates *) zugegeben. Es wurde während 30 Minuten gerührt und anschliessend abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt, kurz bei RT am HV nachgetrocknet, in Aether aufgenommen, wieder filtriert und völlig eingeengt. Nach kurzem Trocknen bei RT am HV wog der gelbe, ölige Rückstand 179 mg. Davon kristallisierten aus Alkohol 144 mg (90 %[1]) überbrückter Komplex 4, dessen DC, UV, IR und NMR gut mit denjenigen des von A. P. Johnson[17,54] früher auf gleiche Weise hergestellten (Ausbeute 75 %) Analysenmaterials[2] übereinstimmten. Aus der Mutterlauge kristallisierten weitere 14 mg nach UV, IR und DC praktisch reiner Komplex 4 (9 % bei Anwendung derselben Lsm.-Korrektur wie oben).

---

1) Die zwei Tage bei RT am HV getrockneten Kristalle halten nach NMR ca. 0.8 Mol Aethanol zurück. Die Ausbeute ist entsprechend korrigiert.

2) Die nachstehend angeführten Daten stammen (mit Ausnahme des Smp.) von diesem, 24 Stunden bei 100° am HV getrockneten Material.

Palladium-Komplex 4:

$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$	ber. C 59.07 % H 6.73 % N 9.84 % gef. 58.89 6.83 9.82
Smp.	160 - 162° (unter Vakuum eingeschmolzen)
UV nm (ε) C_2H_5OH	212 (25800, Schulter), 312 (8700), 371 (13400), ca. 409 (7300, flache Schulter), ca. 430 (5600, flache Schulter)
IR cm^{-1} $CHCl_3$ 5 %	2960 s, 2925 m, 2900 m (Schulter), 2860 w, 1687 s, 1589 s, 1577 s, 1521 vs, 1461 m, 1441 m, 1426 s, 1411 m, 1383 m, 1370 m, 1364 m, 1340 m, 1326 w, 1290 s (Schulter), 1282 s, 1243 vs, 1171 m, 1148 s, 1137 s, 1122 m, 1105 w, 827 m, 659 m
NMR ppm[1] $CDCl_3$	0.98 (s/3 H), 1.00 (s/3 H), 1.06 (s/3 H), 1.10 (s/3 H), 1.20 (s/3 H), 1.22 (s/6 H), 1.39 (s/3 H), 1.45 (s/3 H), 1.95 - 2.86 (m/8 H, wie folgt rationalisierbar[2]: 2.18/2.38 (AB-System, J = 17 Hz, 1 CH_2) 2.18/2.43 (AB-System, J = 17 Hz, 1 CH_2), 2.29/2.64 (AB-System, J = 17 Hz, 1 CH_2), 2.51 (s, 1 CH_2)), 4.62 (s/1 H), 4.91 (s/1 H), 5.00 (s/1 H)
MS m/e[3] 280°	573 (1.4 %, 0.6 %), 572 (3 %, 1.9 %), 571 (2.5 %, 1.2 %), 570 (5 %, 4 %), 569 (2.5 %, 1.4 %), 568 (5 %, 5 %, M^+/Pd^{106}), 567 (3.5 %, 3.7 %), 566 (2 %, 1.6 %), 559 (2 %), 558 (11 %), 557 (39 %), 556 (25 %), 555 (82.5 %), 554 (30 %), 553 (100 %, $M^+ - CH_3/Pd^{106}$), 552 (77 %), 551 (35 %), 550 (2 %), 549 (3.5 %), 541 (1.5 %), 540 (1 %), 539 (2.5 %), 538 (1.5 %), 537 (3 %), 536 (1.5 %), 535 (1 %), 528 (2 %), 527 (3.5 %), 526 (2.5 %), 525 (6.5 %), 524 (2.5 %), 523 (8 %), 522 (5.5 %), 521 (3 %), 286 (5 %), 285 1/2 (3 %), 285 (10 %), 284 1/2 (4 %), 284 (12 %, M^{2+}/Pd^{106}), 283 1/2 (8 %), 283 (4.5 %), 271 (2 %), 270 1/2 (1 %), 270 (5 %), 269 1/2 (3 %), 269 (8.5 %), 268 1/2 (5 %), 268 (2.5 %), 227 (6 %), 213 (5.5 %)
DC	Silicagel *); Essigester/Triaethylamin = 19/1; RF = 0.41

1) Gemessen mit Varian A 60. Vgl. Fig. 3.

2) Die Zuordnung wird durch das 100MHz-NMR-Spektrum von aus dem vorangehend beschriebenen Ansatz stammendem 4 voll bestätigt.

3) Siehe[4] Seite 51. Piks unterhalb m/e = 50 sind bezüglich den hier angegebenen relativen Intensitäten unberücksichtigt.

Im UV-Spektrum unterscheidet sich der überbrückte Komplex 4 vom Edukt 3 vor allem durch eine hypsochrome Verschiebung des Hauptmaximums von 381 nm nach 371 nm. Im IR-Spektrum treten im Gebiet zwischen 1700 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} augenfällige Unterschiede zu 3 auf. Das MS von 4 ist charakterisiert durch die dominierende Abspaltung der angulären Methylgruppe, die zum Basis-Pik (m/e = 553) führt. Dabei werden die beiden, vorher getrennten π-Systeme in Konjugation gebracht. In voller Uebereinstimmung mit der Strukturzuordnung finden sich im NMR-Spektrum von 4 Signale von nur drei olefinischen Protonen (gegenüber sechs im Edukt 3) und geben die neun diastereotopen Methylgruppen Anlass zu acht Singuletten.

Bedingt durch das asymmetrische (anguläre) C-Atom und die helicale Anordnung des Liganden wären prinzipiell zwei diastereomere Enantiomerenpaare der Konstitution 4 zu erwarten, die aufgrund von Modellbetrachtungen ähnlich stabil sein sollten. Das vollständige interpretierbare NMR-Spektrum legt indessen nahe, dass unter den Reaktionsbedingungen nur eines der beiden Diastereomeren gebildet wird[1]. Im Gegensatz dazu beobachtete P. Wehrli[16], dass beim Erhitzen des Enamides 1 mit wasserfreiem Nickelperchlorat in Acetonitril beide Diastereomeren des zu 4 analogen, überbrückten Nickel-Komplexes entstehen.

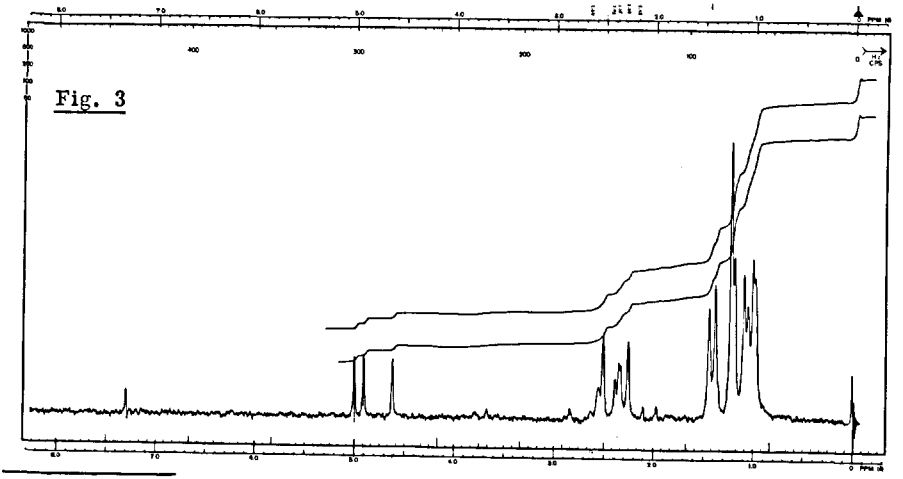
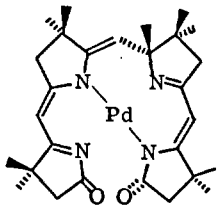


Fig. 3

1) Vermutlich kinetisch kontrolliert das vielleicht etwas stabilere, unten gezeichnete Isomere. Ein bei -40° aufgenommenes NMR-Spektrum zeigte gegenüber dem bei RT aufgenommenen Spektrum keine signifikanten Veränderungen.



Erfahrungen aus Vorversuchen:

Ursprünglich waren 2 und 3 von A.P. Johnson[17,54] wie folgt hergestellt worden:

Zu 6.96 g (30 mMol) bicyclischem Enamid 1 wurde unter Rühren Natriummethanolat (45 mMol) in Methanol und dann bei 0° wasserfreies Palladium(II)-nitrat (15.8 mMol) in Acetonitril gegeben. Nach 7 Stunden wurde durch Cellit filtriert, eingedampft, in Methylenchlorid/Aether aufgenommen, wieder durch Cellit filtriert und aus Methanol und anschliessend aus Methylenchlorid/Aether fraktioniert umkristallisiert. Es resultierten 23.4 % schwerer löslicher trans-Komplex 2 und 34 % cis-Komplex 3.

Versuche, die umständliche Aufarbeitung durch fraktionierte Kristallisation, bei welcher offenbar anorganische Verunreinigungen nur sehr schwer abgetrennt werden können, durch Chromatographie an Silicagel zu umgehen, führten teilweise zur Bildung des überbrückten Komplexes 4. Durch Zusatz von Triaethylamin zum Eluiermittel konnte diese unerwünschte Folgereaktion unterdrückt werden.

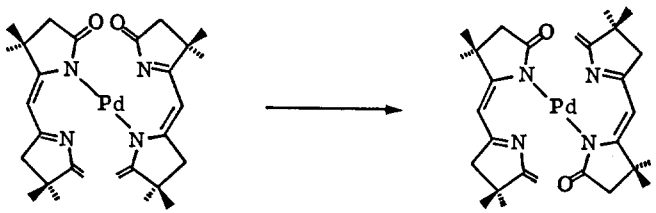
Komplexierung in Benzol unter Verwendung von (Benzol-löslichem) Palladium(II)-acetat *) erhöhte eindeutig die Ausbeuten an 2 und 3. Dabei erwies es sich als günstig (zur Neutralisierung der gebildeten Essigsäure; damit wird die Bildung von 4 verhindert), dem Reaktionsgemisch ein tert. Amin zuzusetzen.

Erhöhung der Temperatur führte zu einer etwas besseren Ausbeute an 2. Allerdings erfolgt dann auch die Bildung von 4 aus 3 wesentlich leichter. Ein Versuch, der bei 80°, im übrigen aber völlig analog wie auf Seite 52 beschrieben, durchgeführt wurde, lieferte nebst 34.7 % trans-Komplex 2 55.6 % überbrückten Komplex 4[55].

Es wurde versucht, den zur Herstellung von Corphin-Komplexen nicht brauchbaren cis-Komplex 3 in den trans-Komplex 2 überzuführen. Dies gelang schliesslich durch Bestrahlung von 3[1)]. Die Erfahrung, dass der trans-Komplex 2 vor allem in apolaren Lösungsmitteln wesentlich schwerer löslich ist als der cis-Komplex 3 wurde dabei ausgenützt. Bestrahlung bei Bedingungen, unter welchen 3 gerade noch löslich ist, 2 jedoch auskristallisiert, führte zu guten praeparativen Ausbeuten an trans-Komplex 2 (vgl. das nachfolgend beschriebene Experiment).

---

1) Diese Isomerisierung wurde zum ersten Mal von H.P. Isenring realisiert[55].



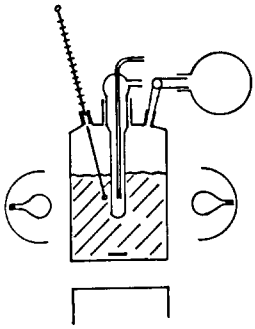
3
$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$
MG 569.04

2
$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$
MG 569.04

In einem zylindrischen Pyrex-Gefäss mit Oeffnungen für Thermometer, innere Kühlung und Inertgas-Ballon (vgl. Abb. 1) wurden 800 mg (1.405 mMol) umkristallisierter cis-Komplex 3 in 640 ml Cyclohexan *) aufgeschlämmt. Zur Entfernung von Sauerstoff wurde während 15 Minuten Argon durch die Lösung geleitet. Durch kurzes Rühren (Magnetrührer) bei 55° unter Argon wurde praktisch völlige Lösung des Eduktes erreicht. Nun wurde auf 45° abgekühlt und mit zwei 200 W VIS-Lampen belichtet und weitergerührt. Der Lampenabstand (ca. 2 cm) und der Kühlwasserstrom wurden so eingestellt, dass die Temperatur in der Lösung auf 45 ± 5° konstant blieb. Nach ca. einer Stunde begannen feine, gelbe Kristalle auszufallen. Nach total vier Stunden wurde die undurchsichtige Suspension aufgearbeitet. Cyclohexan wurde warm abfiltriert; hierbei erwies sich die Verwendung einer G4-Nutsche als wichtig. Die Kristalle wurden mit Methylenchlorid *) von der Nutsche gelöst und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt (um eine erneute Isomerisierung zu verhindern, umwickelte man den Kolben sorgfältig mit Alu-Folie), wobei ein kristalliner Rückstand anfiel. Das hellgelbe, rohe Kristallisat wurde kurz im schwachen Stickstoffstrom und dann über Nacht bei RT am HV getrocknet. Es wog 711 mg und seine Daten (dünnschichtchromatographisches Verhalten (Silicagel *); Benzol/Aceton/Triaethylamin = 28/5/1; RF = 0.45), IR-, UV- und NMR-Spektrum) waren praktisch identisch mit den Daten des zur Charakterisierung gebrachten, einmal umkristallisierten Materials (vgl. unten).

Die abfiltrierte Cyclohexan-Lösung wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt und der Rückstand über Nacht bei RT am HV getrocknet. Er wog 141 mg und bestand aus einem Gemisch von cis-Komplex 3, trans-Komplex 2 und etwas überbrücktem Komplex 4 (DC, NMR). Dieser Rückstand wurde in 110 ml Cyclohexan *) während vier Stunden nochmals analog wie oben belichtet. Das dabei anfallende, abfiltrierte Kristallisat wog nach Trocknung über Nacht bei RT am HV 68 mg: der Rückstand aus dem Filtrat (89 mg nach Trocknung über Nacht bei RT am HV) bestand vorwiegend aus überbrücktem Komplex 4 (NMR). Die Kristallisate aus beiden Belichtungen wurden vereinigt, aus Methylenchlorid *)/ Aether *) umkristallisiert und 4 1/2 Tage bei RT am HV getrocknet. Es resultierten 683 mg (85.4 %) DC-reiner trans-Komplex 2, der in den spektroskopischen Daten (IR, UV, NMR) mit dem früher charakterisierten, direkt aus 1 gewonnenen Produkt völlig übereinstimmte. Aus der Mutterlauge liessen sich noch 21 mg (drei Tage bei RT am HV getrocknet) im DC nicht ganz einheitliches 2 kristallisieren.

(Abb. 1)



Resultate von orientierenden Versuchen[1]:

- Die Komplexe 2 und 3 können in verschiedenen Lösungsmitteln in ein photostationäres Gleichgewicht gebracht werden.
- Dieses Gleichgewicht wird gestört durch die langsame Bildung von überbrücktem Komplex 4. Durch Zugabe katalytischer Mengen von Aminbasen zur Lösung kann diese Nebenreaktion nicht völlig unterdrückt werden.
- Die Isomerisierung 3 ⟶ 2 erfolgt in Benzol und in Cyclohexan unabhängig davon, ob die Reaktionslösung entgast wurde oder nicht (die Isomerisierung in Acetonitril und in tert. Butanol wurde nur in nicht entgaster Lösung untersucht).
- Das cis/trans -Verhältnis im photostationären Gleichgewicht ist Lösungsmittelabhängig und nimmt mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu. Für die folgenden Lösungsmittel wurde $K = c_{cis}/c_{trans}$ grob abgeschätzt (T = 30 - 50°):

CH_3CN	$K \approx 7$ [3]
$(CH_3)_3COH$	$K \approx 6$ [3]
Benzol	$K \approx 2$ [3] [4]
Cyclohexan	$K < 1$ [4]

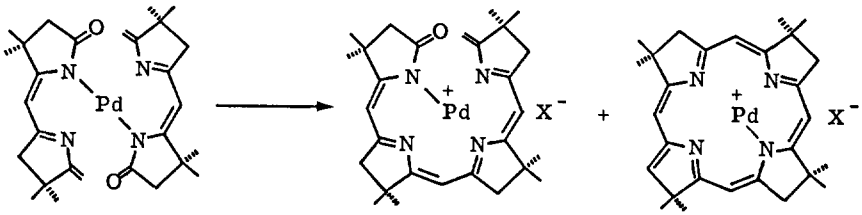
1) Vergleiche auch H.P. Isenring, Diplomarbeit[55].

2) 4 wird schon gebildet beim Lösen von 3 in nicht frisch durch bas. Alox filtriertem Chloroform!

3) Bestimmt durch chromatographische Trennung des Produktgemisches und Wägen der entstandenen Komplexe.

4) NMR-spektroskopisch bestimmt.

- Für die praeparative Herstellung von 2 aus 3 zeitigte sichtbares Licht (VIS-Lampen oder Sonnenlicht) die besten Resultate.
- Versuche bei 15° resp. 50° (in Cyclohexan) lieferten ungefähr gleiche präparative Ausbeuten an 2 (bei tieferer Temperatur wurde allerdings etwas länger belichtet).
- Um zu zeigen, dass es sich wirklich um eine photochemische Isomerisierung handelt, erhitzte man 3 während 2 Stunden in Benzol resp. während 4 Stunden in Cyclohexan unter Lichtausschluss auf ca. 50° (entsprechend den für die photochemische Isomerisierung verwendeten Reaktionsbedingungen). Dabei wurde kein trans-Komplex 2 gebildet (DC, NMR). Weitere Versuche zur thermischen Isomerisierung wurden nicht vorgenommen[1].
- Versuche, den cis-Komplex 3 in Gegenwart von Cyanid-Ionen unter Lichtausschluss zum trans-Komplex 2 zu isomerisieren, verliefen negativ.



2
$C_{28}H_{38}N_4O_2Pd$
MG 569.04

5
$X^- = ClO_4^-$
$C_{28}H_{37}N_4OPdClO_4$
MG 651.48

6
6a: $X^- = ClO_4^-$
$C_{28}H_{35}N_4PdClO_4$
MG 633.46
6b: $X^- = BF_4^-$
$C_{28}H_{35}N_4PdClO_4$
MG 620.82

a) Darstellung von Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5[2]:

Zu 628 mg (1.2 mMol) trans-Komplex 2 in 24 ml Methylenchlorid *) wurden unter Rühren bei 0° unter Stickstoff im mit Alu-Folie umhüllten Kolben in folgender Reihenfolge 1.5 M Triaethyloxoniumtetrafluoroborat-Lösung *) (T.) und Aethyldiisopropylamin *) (A.) gegeben: Zu Beginn 1 ml T. (1.5 mMol), nach 5 Min.

1) Vgl. dazu auch die auf Seite 61 angeführten Erfahrungen.

2) H. P. Isenring hat diese Reaktion im Rahmen seiner Diplomarbeit[55] optimiert.

0.24 ml A (1.4 mMol), nach 2 Std. 1 ml T., nach 3 Std. 0.24 ml A., nach 4 Std. 1 ml T., nach 5 Std. 0.24 ml A., nach 6 Stunden 1 ml T. und nach 6 1/2 Std. 0.24 ml A. Nach total 7 Stunden Reaktionszeit wurde aufgearbeitet. Die rote Lösung wurde einmal gegen 30 ml 7 % Perchlorsäure *) und Eis und zweimal gegen 20 ml 10 % Natriumperchloratlösung *) und Eis ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen wurden noch zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Watte filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach Zugabe von Benzol *) und nochmaligem, völligem Einengen am Rotationsverdampfer wurde während 14 Stunden bei RT am HV getrocknet. Der Rückstand (1.74 g) wurde in Methylenchlorid *) gelöst, mit 2.5 g Silicagel am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt und so, an stationärer Phase adsorbiert, auf die Säule gebracht und chromatographiert (50 g Silicagel *); aufgezogen mit Essigester/Triaethylamin = 19/1; eluiert mit demselben Gemisch; Fraktionen à ca. 20 ml). Die Fraktionen 33 - 40 und der mit Methanol (ca. 100 ml) eluierte Rücklauf enthielten 5 und 6 im Gemisch und wurden in gleicher Weise nochmals chromatographiert (15 g Silicagel; Fraktionen à ca. 10 ml).

Die Fraktionen 1 - 4 aus der 1. Chromatographie enthielten 101 mg im DC nicht ganz einheitliches, grünlich gelbes Material, aus dem durch Kristallisation und zweimalige Umkristallisation aus Methylenchlorid *)/Aether *) 44 mg (6.5 %) trans-Komplex 2 gewonnen wurde, der in UV-, IR- und NMR-Spektrum sowie im DC mit reinem 2 übereinstimmte.

Die im DC (Silicagel *); Essigester/Triaethylamin = 19/1; RF = 0.35) einheitlichen Fraktionen 6 - 32 aus der 1. und 4 - 29 aus der 2. Chromatographie wurden zusammen abgedampft, in Methylenchlorid gelöst und wie oben gegen Perchlorsäure und gegen Natriumperchlorat ausgeschüttelt und getrocknet. Von dem schaumig erstarrten, roten Rohprodukt (580 mg) kristallisierten aus Methylenchlorid *)/Essigester *) 432 mg (55.2 %; Lsm. unkorr.; 16 Stunden bei RT am HV getrocknet) und aus der Mutterlauge weitere 16 mg (2 %) Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5. Dieses war im DC einheitlich und UV- und NMR-spektroskopisch praktisch identisch mit dem Analysenmaterial. Die Mischfraktionen (30 - 37) aus der 2. Chromatographie lieferten nach Dickschichtchromatographischer Trennung, wässriger Aufarbeitung und Kristallisation 9 mg (1.15 %) 5 und 10 mg (1.3 %) 6a[1].

Der mit Methanol eluierte Rücklauf aus der 2. Chromatographie wurde völlig eingeengt und wie oben gegen Perchlorsäure und gegen Natriumperchlorat ausgeschüttelt und getrocknet. Von dem dunkelroten Rohprodukt (80 mg) liessen sich aus Methylenchlorid *)/Essigester *) 38 mg (5 %; Lsm. unkorr.; 14 Stunden bei RT am HV getrocknet) Palladium(II)-octamethylcorphin-perchlorat 6a kristallisieren, dessen spektrale Daten (IR, UV, NMR) mit den auf Seite angegebenen übereinstimmten.

Zur Charakterisierung gelangte eine dreimal aus Methylenchlorid *)/Essigester *) umkristallisierte und während drei Tagen bei RT am HV getrocknete Probe von Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5.

---

1) Silicagel *); Essigester/Triaethylamin = 19/1; 5: RF = 0.31 - 0.38; 6: RF = 0.05 - 0.1. Eine dritte Chromatographie erwies sich in andern Ansätzen als unnötig.

Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5:

$C_{28}H_{37}N_4OPdClO_4$ [1]	ber.	C 51.08 %	H 6.01 %	N 7.49 %		
+ 0.2 Mol CH_2Cl_2	gef.	51.03	6.02	7.58		
+ 0.9 Mol $CH_3COOC_2H_5$						
$C_{28}H_{37}N_4OPdClO_4$ [2]	ber.	C 45.90 %	H 5.22 %	N 7.28 %	Cl 17.35 %	
+ 1.38 Mol CH_2Cl_2	gef.	45.92	5.34	7.37	17.33	

pK_{MCS} *) 2): 9.05 (titriert mit 0.1 n Tetramethylammoniumhydroxyd) [3]
Aequivalentgewicht: ber. 769
gef. 809

Smp. [4]: 184 - 186° (unter Vakuum eingeschmolzen)

UV nm (ε) [1] C_2H_5OH: 227.5 (13200, Schulter), 264.5 (15600), 336.5 (24025). 398 (6000), 429 (6075), 484 (10900) (vgl. Fig. 4)

UV nm (ε) [2] C_2H_5OH + 1 Tropfen Na OH in C_2H_5OH ca. 1 n pro 50 ml: 252 (17900), 301 (23200), 318 (20000 Schulter), 333 (13800, Schulter), 398 (4170, Schulter), 492 (8600) (deprotonierter Komplex)

IR cm^{-1} 2) $CHCl_3$ 5 %: 3020 w (Schulter), 3000 w, 2965 m, 2925 w, 2865 w, 1749 m, 1622 m, 1598 s, 1550 vs, 1509 vs, 1460 m, 1442 w, 1420 m, 1385 m, 1367 m, 1354 m, 1312 m, 1298 m, 1280 w, 1256 s, 1180 m, 1155 m, 1130s, 1109 vs, 1090 vs (breit), 1017 w, 975 w, 965 w, 944 w, 895 w, 865 w, 820 w, 620 m (vgl. Fig. 5)

NMR ppm [5] $CDCl_3$: 1.24 (s/3 H), 1.30 (s/3 H), 1.39 (s), 1.40 (s), 1.42 (s) (zusammen 9 H), 1.50 (s), 1.52 (s) (zusammen 6 + 3 H), um 1.70 (breites s, H_2O/ca. 2 H), 2.47/2.62 (AB-System, J = 18 Hz/2 H), 2.96 (s/2 H), 3.30 (s/2 H), 3.37 (s/2 H), 4.63 (d, J = 1.5 Hz/1 H), 4.76 (d, J = 1.5 Hz/1 H), 5.99 (s/1 H), 6.33 (s/1 H), 6.40 (s/1 H). (vgl. Fig. 6)

---

1) Der Lösungsmittelgehalt ist nach NMR bestätigt. ε-Werte im UV sind entsprechend korrigiert.

2) Früher von A. P. Johnson hergestellte, 7 Tage bei RT am HV getrocknete Probe. Lösungsmittelgehalt nach NMR bestätigt; ε-Werte im UV entsprechend korrigiert.

3) Mit Säure zurücktitriert: pK 9.3

4) Beim Schmelzen scheint u.a. Palladium-corphin 6 zu entstehen. (kristallisiert und IR-spektroskopisch identifiziert von A. P. Johnson.)

5) Die Probe wurde vor der Aufnahme mehrfach mit $CHCl_3$ zur Trockne abgedampft.

Zusätzlich sind im Spektrum einer nicht mit $CHCl_3$ abgedampften Probe des Analysenmaterials die Signale von 0.9 Mol Essigester und von 0.2 Mol Methylenchlorid sichtbar:
1.26 (t, J = 7 Hz/neben den Signalen der Methylgruppen nicht separat integrierbar), 2.04 (s/2.8 H), 4.12 (q, J = 7 Hz/1.9 H) und 5.28 (s/0.4 H).

MS[1)]
140°

Es treten nur Fragmente von Ionen auf, die durch Cyclisation zu Palladium-corphin 6 und z.T. durch anschliessende Oxydation entstanden zu sein scheinen. Basis-Pik: m/e = 530 ($\underline{6a}^+ - HClO_4 - 2H/Pd^{106}$ resp. $6a^+ - HClO_4 - 2H + O - CH_4/Pd^{106}$; die Intensitätsverhältnisse der Begleitspitzen stimmen nur schlecht mit den aus der Isotopenverteilung berechneten Werten überein und deuten auf eine Ueberlagerung hin).

DC

Silicagel *); Essigester/Triaethylamin = 19/1;
RF = 0.35

Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 10/1;
RF = 0.54

1) Gemessen mit Hitachi RMU/6M. Früher bei höherer Zuführtemperatur und z.T. von anderen Proben aufgenommene Spektren (Hitachi RMU/6M) zeigen eine sehr ähnliche Fragmentierung.

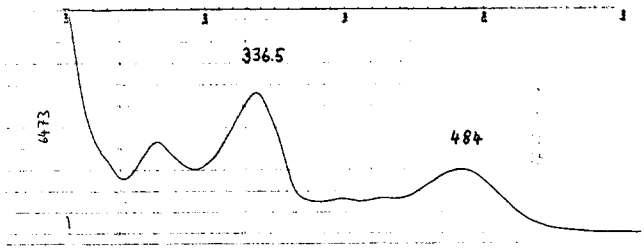


Fig. 4

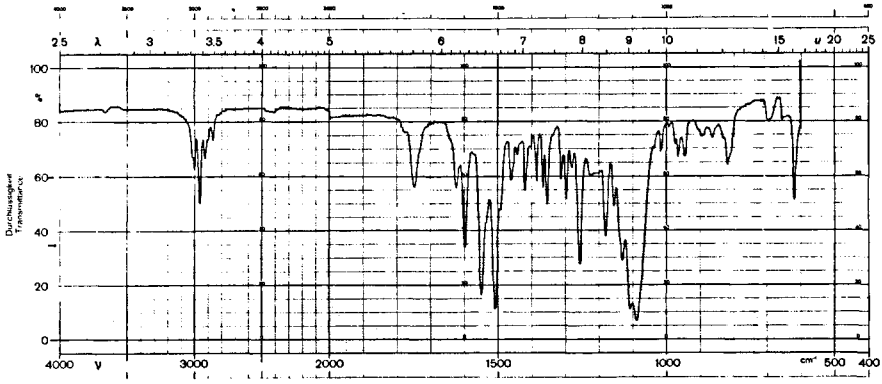


Fig. 5

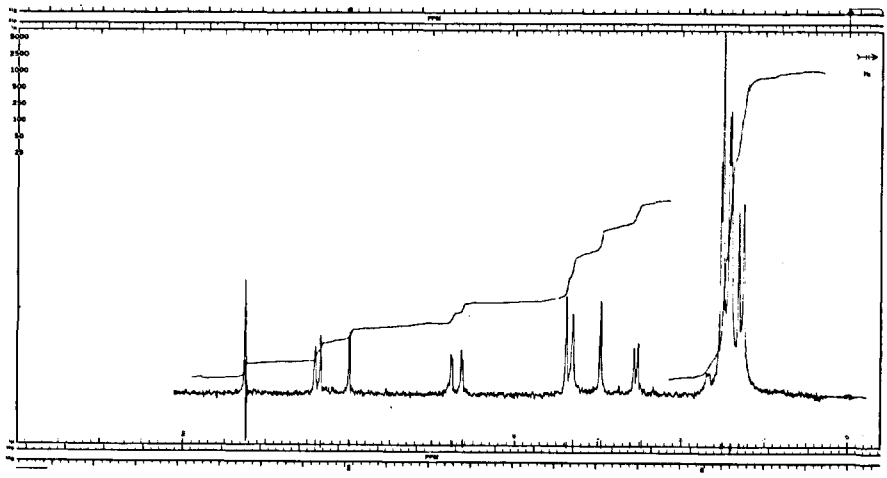


Fig. 6

Vom Edukt 2 unterscheidet sich Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 hauptsächlich durch eine stark bathochrome Absorption im UV/Vis-Spektrum (langwelligstes Max. bei 484 nm), durch die Lage der Carbonyl-Bande (1750 cm^{-1}) und durch die Perchlorat-Absorption (1091 cm^{-1}) im IR-Spektrum abgesehen von den Unterschieden im Fingerprint-Gebiet) sowie u.a. durch das Auftreten von Signalen fünf olefinischer Protonen (drei wegen des positiv geladenen Zentralatoms nach tieferem Feld verschobene von Methinprotonen, die als Singulette zwischen 5.99 und 6.40 ppm erscheinen, und zwei gleichfalls nach tieferem Feld verschobene von den Protonen der exocyclischen Methylengruppe, Doublette (J = 1.5 HZ) bei 4.63 resp. 4.76 ppm) und infolge des Symmetrie-Verlustes der Molekel durch das Auftreten von sieben Signalen der acht Methylgruppen (Singulette zwischen 1.24 und 1.52 ppm) im NMR-Spektrum.

Vom vollständig cyclisierten Palladium(II)-octamethylcorphin-perchlorat 6a unterscheidet sich 5 signifikant im kurzwelligen Teil des UV-Spektrums durch die Abwesenheit der Absorption bei 298 nm, im IR-Spektrum durch die Carbonyl-Bande und die Absorption im Fingerprint-Gebiet und im NMR-Spektrum u.a. durch das Auftreten eines von der zusätzlichen Methylengruppe α zu C=O herrührenden AB-Systems um 2.5 ppm (J = 18 Hz).

Während Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 und Palladium(II)-octamethylcorphin-perchlorat 6a mit Methylenchlorid/Methanol = 10/1 als Laufmittel an Silicagel ähnliche RF-Werte aufweisen, lassen sie sich mit Essigester/Triaethylamin = 19/1 gut trennen. 5 läuft als neutraler Komplex mit einem RF-Wert von 0.35, 6a bleibt praktisch stehen. Im Einklang damit zeigt in Essigester/Triaethylamin = 300/1 5 zwar schon das UV-Spektrum des völlig deprotonierten, 6a aber noch dasjenige des beinahe unveränderten, protonierten Komplexes.

b) Direkte Darstellung von Palladium(II)-octamethylcorphin-perchlorat 6a aus dem trans-Komplex 2[1]:

569 mg (1.0 mMol) trans-Komplex 2 in 18 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden mit 6.5 mg (0.05 mMol) Aethyldiisopropylamin versetzt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren und unter Stickstoff 2 ml (3.0 mMol) 1.5 M Triaethyloxoniumtetrafluoroborat-Lösung gegeben; dabei verfärbte sich die Lösung sofort schwarz, wurde aber nach ein paar Minuten heller und schliesslich weinrot. Nach 2 1/2 Stunden Rühren bei RT wurden 0.52 ml (3 mMol) Aethyldiisopropylamin zugegeben. Nach 15 Minuten wurden nochmals 2 ml der Triaethyloxoniumtetrafluoroborat-Lösung und nach einer weiteren Stunde nochmals 0.52 ml Aethyldiisopropylamin zugegeben[2].

Zur Aufarbeitung wurde auf verdünnte Perchlorsäure und Eis gegossen und mit total 150 ml Methylenchlorid unter Stickstoff extrahiert. Die Extrakte wurden vier Mal mit 20 ml einer 0.5 M Lösung von Natriumperchlorat in Wasser, dem 10 %

---

1) Dieser Versuch wurde von A. P. Johnson ausgeführt[17,54].

2) Obwohl schon nach einer halben Stunde totaler Reaktionsdauer die Carbonyl-Absorption im IR des Reaktionsgemisches verschwunden war, tauchte sie nach der ersten Basenzugabe wieder auf. Nach der zweiten Basenzugabe waren im IR des Reaktionsgemisches keine Edukt-Banden mehr zu erkennen.

Methanol zugesetzt worden waren, weitere zweimal mit 20 ml 0.5 M wässriger Natriumperchloratlösung und schliesslich mit gesättigter Natriumperchloratlösung gewaschen. Es wurde durch Watte filtriert und am Vakuum zur Trockne eingeengt. Der tiefrote, feste Rückstand (730 mg) wurde aus heissem Methylenchlorid/Essigester (1/2) direkt fraktioniert kristallisiert. Nach DC bestand die erste kristalline Fraktion (224 mg) hauptsächlich aus einer Komponente und war die zweite (318 mg) ein Gemisch zweier Komponenten. Wiederholte fraktionierte Kristallisation beider Kristallisate lieferte schliesslich 267 mg (42 %; Lsm. unkorr.) Palladium(II)-octamethylcorphin-perchlorat 6a und 134 mg (20 %; Lsm. unkorr.) Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5. Beide Produkte waren DC-rein (Silicagel; Methylenchlorid/Methanol = 9/1 und Silicagel; Essigester/Triaethylamin = 19/1).

Die Mutterlaugen wurden kombiniert, am Rotationsverdampfer abgedampft und mit Methylacetat/Triaethylamin = 19/1 an Silicagel chromatographiert. Die ersten eluierten, DC-reinen, orangen Fraktionen wurden kombiniert, mit Methylenchlorid gegen 1 N Perchlorsäure und 0.5 M Natriumperchloratlösung ausgeschüttelt, durch Watte filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Von dem so erhaltenen, orangen Rohprodukt (75 mg) kristallisierten aus Methylenchlorid/Essigester in der Kälte 35 mg (5 %) des Nebenproduktes 7.

Zur Charakterisierung gelangte eine noch zweimal aus Methylenchlorid/Essigester in der Kälte umkristallisierte, pulverisierte und 40 Stunden bei 105° am HV getrocknete Probe von Palladium(II)-octamethylcorphin-perchlorat 6a.

Vom Nebenprodukt 7 wurde eine noch zweimal aus Methylenchlorid/Essigester umkristallisierte und 72 Stunden bei RT am HV getrocknete Probe charakterisiert.

Bemerkung:

Heute würde man Palladium(II)-praecorphin 5 durch Chromatographie an Silicagel mit Essigester/Triaethylamin = 19/1 als Laufmittel vom vollständig cyclisierten Corphin 6 abtrennen. Dieses letztere würde man dann unter Zusatz von Methanol zum Laufmittel eluieren. - Palladium(II)-octamethylcorphin 6 ist nur als neutraler Komplex sehr oxidationsempfindlich; es ist deshalb nicht unbedingt notwendig, wie oben beschrieben, unter Stickstoff auszuschütteln.

Palladium(II)-octamethylcorphin-perchlorat 6a [1]:

$C_{28}H_{35}N_4PdClO_4$ + 0.05 Mol CH_2Cl_2	ber. C 52.85 % H 5.55 % N 8.80 % Cl 6.12 % gef. 52.68 5.75 8.79 6.11
Smp.	160° (Zers.)
UV nm (ε)[2] C_2H_5OH	229 (11950), 258 (11550), 268 (11850), 298 (23200), 336.5 (33400), 361 (11550, Schulter), 400 (5150), 488 (12300), 551 (3450, Schulter) (vgl. Fig. 7)
Zugabe von einem Tropfen 1 N aethanolischer Natronlauge zu 25 ml UV-Lösung hat keine Veränderung des Spektrums zur Folge.	
IR cm^{-1} CH_2Cl_2 5 %	3060 w, 2970 m, 2927 m, 2900 w, 2863 w, 1681 w, 1640 m, (Schulter), 1621 s, 1588 m, 1550 vs, 1526 m, 1508 s, 1461 m, 1443 w, 1422 m, 1406 w, 1386 m, 1368 m, 1354 m, 1318 m, 1305 s, 1296 m, 1206 m, 1184 m, 1150 m, 1127 vs, 1091 vs (breit), 1019 w, 1001 w, 980 w, 968 w, 925 w, 846 w, 809 w, 619 m (vgl. Fig. 8)
NMR ppm $CDCl_3$	1.41, 1.46, 1.48, 1.52 (4s, je 2 CH_3/24 H), 1.61 (s, H_2O?) 3.23, 3.30, 3.40 (3s, je 1 CH_2/6 H), 6.18, 6.29, 6.40, 6.53, 6.57 (5s, je 1 H/5 H) (vgl. Fig. 9)
MS m/e[3] 400°	u.a. 546 (36 %, M^+- $HClO_4$ - 2H + O/Pd^{106}) + z.T. überlagerte Isotopenpiks, 530 (100 %, M^+- $HClO_4$ - 2 H, resp. M^+ - $HClO_4$ - 2 H + O - CH_4/Pd^{106}) + Isotopenpiks, scheinbar z.T. von Fragmenten anderer Oxidationsstufen überlagert. (MS von Tetrafluoroborat ist informativer)
DC	Silicagel; Essigester/Triaethylamin = 19/1; RF = 0.05 Silicagel; Methylenchlorid/Methanol = 10/1; RF = 0.51

1) UV- und NMR-Spektrum in Trifluoressigsäure sind auf Seite 118 resp. 124 angegeben.

2) Die ε-Werte sind entsprechend der angegebenen Analyse korrigiert.

3) Unterhalb m/e = 100 treten Piks mit Intensitäten >100 % auf.

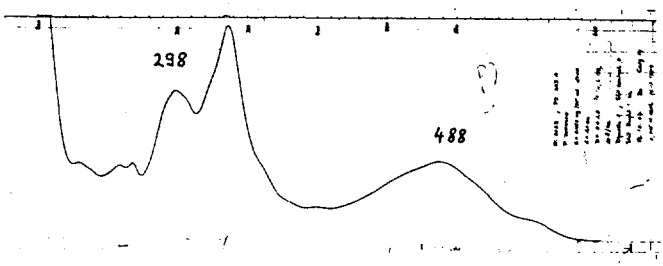


Fig. 7

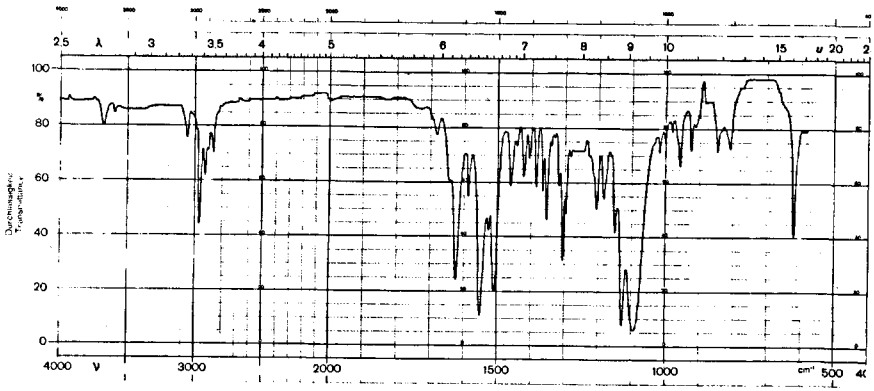


Fig. 8

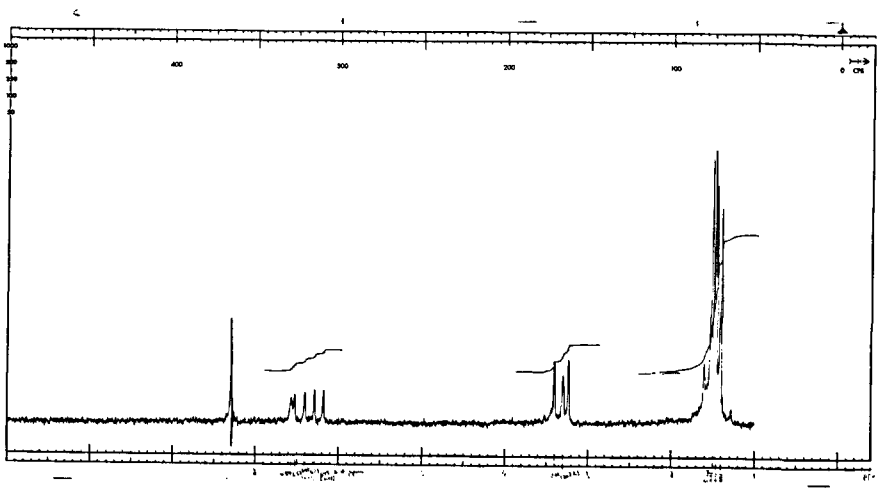


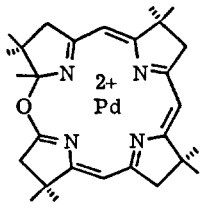
Fig. 9

Die analytischen und spektroskopischen Daten des Nebenproduktes 7 sind mit der unten angegebenen Struktur vereinbar. Im IR-Spektrum ist die N-H - Streckschwingung zwischen 3200 und 3050 cm^{-1} zu erkennen, zudem weist die für ein Methyl-Keton zu erwartende Bande bei 1702 cm^{-1} eine Schulter bei 1722 cm^{-1} auf, was auf das Vorliegen einer zweiten Carbonylgruppe hinweist. Im UV/VIS-Spektrum sind die Hauptbanden erwartungsgemäss hypsochrom verschoben. Der Komplex der unten gezeichneten, planaren Konfiguration 7 besitzt vier Paare enantiotoper Methylgruppen und vier Paare enantiotoper allylischer Methylenprotonen. Diese geben im NMR-Spektrum Anlass zu vier scharfen Singuletten zwischen 1.29 und 1.50 ppm resp. vier Singuletten zwischen 2.76 und 3.32 ppm. Das scharfe Singulett bei 2.20 ppm ist der Methyl-Keton-Gruppierung zuzuordnen, das breite Signal um 12.50 ppm dem Imin-Proton. Von den vier Singuletten der Methylprotonen ist das bei höchstem Feld erscheinende deutlich schärfer ausgebildet als die anderen drei und deshalb wohl dem acyclischen Substituenten zuzuordnen. Die drei olefinischen Protonen erscheinen als zwei Paare knapp getrennter, nicht ganz gleich hoher Singulette um 5.90 (im Integral 1 H) resp. 6.40 ppm (im Integral 2 H). Dies und die Verbreiterung von drei der vier von den Methylengruppen herrührenden Signale lässt sich so erklären, dass der Ligand helical angeordnet ist und das Palladium-Atom etwas aus der besten, durch die vier Stickstoff-Atome gelegten Ebene herausragt. Dadurch entstehen zwei Enantiomerenpaare diastereomerer Konfiguration von offenbar sehr ähnlicher Stabilität. Das Auftreten von nur vier scharfen Singuletten für die Methylgruppen rührt dann von einer - plausiblen - zufälligen Isochronie her.

Die Alternative eines tetracyclischen Hydroxy-Komplexes (Aus Palladium(II)-praecorphin 5 formal hervorgehend durch Addition von H_2O an die exocyclische Doppelbindung) scheint uns vor allem aufgrund der Methylsignale im NMR-Spektrum unbefriedigend zu sein[1].

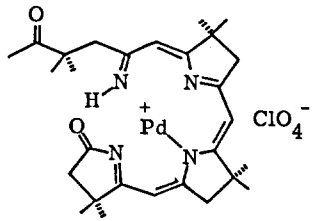
---

1) 7 entsteht möglicherweise aus im Reaktionsgemisch vorhandenem, intramolekularem Iminoester 5':



5'

Nebenprodukt 7:



7

$C_{28}H_{39}N_4O_2PdClO_4$
MG 669.5

$C_{28}H_{39}N_4O_2PdClO_4$ + 0.5 Mol H_2O + 0.05 Mol CH_2Cl_2	ber.	C 49.4 %	H 5.91 %	N 8.20 %	Cl 5.71 %
	gef.	49.43	6.05	8.50	5.82
Smp.	196 - 197°				
UV nm (ε)[1) 2)] C_2H_5OH	257.5 (15000), 312 (24000), 322 (20000, Schulter), 363 (6400), 397 (5700), 463 (13400).				
UV nm (ε)[1) 2)] + 2 Tropfen 1 n aethanolische NaOH pro 20 ml	253 (18250), 282 (21200), 299 (22000), 377 (4250), 451 (10700).				
IR cm^{-1} [3)] CH_2Cl_2 2.5 %	u.a. 3200 - 3050 w, 1722 m (Schulter), 1702 m, 1617 s, 1576 s, 1534 s, 1515 s, 1366 m, 1335 m, 1300 m, 1216 m, 1205 m, 1184 m, 1144 m, 1088 vs (breit)				

1) ε-Werte korrigiert entsprechend dem durch die Analyse bestimmten Lösungsmittelgehalt.

2) Gemessen auf Perkin-Elmer 137 UV.

3) Gemessen auf Perkin-Elmer 257.

NMR ppm $CDCl_3$	1.29, 1.38, 1.46, 1.50 (4s, je 2 CH_3/24 H), 2.20 (s/3 H), 2.76 (s/2 H), 2.95 (s/2 H), 3.30, 3.32 (2s/zusammen 4 H) 5.88, 5.90 (2s/zusammen 1 H), 6.36, 6.40 (2s/zusammen 2 H), 12.50 (s, breit/1 H)
MS m/e[1] 400°	u.a. 572 (11 %, 8.7 %), 571 (12 %, 5.5 %), 570 (19 %, 18.5 %), 569 (16 %, 6.4 %), 568 (23 %, 23 %, M^+ - $HClO_4/Pd^{106}$), 567 (20 %, 17 %), 566 (11 %, 7.3 %), 558 (14 %), 557 (39.5 %), 556 (27 %), 555 (83 %), 554 (29 %), 553 (100 %, M^+ - $HClO_4$ - CH_3/Pd^{106}), 552 (68 %), 551 (34 %), 470 (11 %), 469 (7.5 %), 468 (12 %, M^+ - $HClO_4$ - H - $C_6H_{11}O/Pd^{106}$), 467 (9 %), 284 (11 %, M^{2+} - $HClO_4/Pd^{106}$)

c) Direkte Darstellung von Palladium(II)-octamethylcorphin-tetrafluoroborat 6b trans-Komplex 2[2]:

284 mg (0.5 mMol) trans-Komplex 2 wurden in 10 ml (5 mMol) einer 0.5 m Methylenchloridlösung von Triaethyloxoniumtetrafluoroborat eine Stunde bei RT unter Stickstoff stehen gelassen. Dann wurden 645 mg (5 mMol) Aethyldiisopropylamin zugegeben. Es wurde 15 Stunden stehen gelassen, abdekantiert und mit Methylenchlorid gegen Wasser, 0.01 n Fluorborsäure und wieder Wasser ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert und zur Trockne abgedampft. Von dem roten, amorphen Rückstand (320 mg) kristallisierten aus Methylenchlorid/Essigester 107 mg (34.5 %; Lsm unkorr.) DC-reines (Silicagel; Methylenchlorid/Methanol = 9/1) Palladium(II)-octamethylcorphin-tetrafluoroborat 6b. Zur Charakterisierung gelangte eine aus Methylenchlorid/Essigester umkristallisierte und während 24 Stunden bei 85° am HV getrockneten Probe.

Palladium(II)-octamethylcorphin-tetrafluoroborat 6b:

$C_{28}H_{35}N_4PdBF_4$[3]	ber.	C 54.14 %	H 5.68 %	F 12.24 %	
	gef.	53.24	5.80	11.77	
	"	53.17	5.68		(Doppel)
pK_{MCS} *)	Titrierbar mit 0.1 N Tetramethylammoniumhydroxid; pK-Wert nicht genau bestimmbar, geschätzt: ca. 11				

1) Unterhalb m/e = 88 treten Piks >100 % auf. Für M^+ - $HClO_4$ sind die aus der natürlichen Isotopenverteilung berechneten Intensitäten unterstrichen angegeben.

2) Nicht optimierter Versuch von A.P. Johnson[17,54].

3) 4 Stunden bei 140° über P_2O_5 im Vakuum nachgetrocknet, im Schweinchen eingewogen, kein Gewichtsverlust; Doppel nach zweitägigem Trocknen bei RT über P_2O_5.

Smp.	ca. 190° (Zers.)
UV nm (ε)[1)2)3)] C_2H_5OH	230 (12850), 258.5 (11800), 268 (12100), 301 (21500), 337 (29650), 358 (12200, Schulter), 489 (11450), 550 (3050, Schulter)
IR cm^{-1} [4)] $CHCl_3$	u.a. 1628 s, 1592 m, 1554 s, 1511 s, 1311 m, 1272 m, 1132 s, 1058 s (breit)
NMR ppm $CDCl_3$	1.40, 1.45, 1.47, 1.50 (4s, je 2 CH_3/24 H), 1.69 (s, H_2O?), 3.23, 3.30, 3.40 (3s, je 1 CH_2/6 H), 6.16, 6.27, 6.38, 6.50, 6.55 (5s, je 1 H/5 H); ferner Signale von ca. 0.5 Mol Essigester: 1.28 (t, J = 7 Hz/ neben den Methylgruppen nicht separat integrierbar), 2.04 (s/1.5 H), 4.12 (q, J = 7 Hz/1 H). Diese Lösungsmittel-Signale waren abwesend bei Aufnahme mit 72 Stunden bei 115° am Vakuum getrockneter Probe.
MS m/e [5)] 400°	537 (19 %), 536 (36 %), 535 (30 %), 534 (66 %), 533 (39 %), 532 (74 %, M^+- $HClO_4/Pd^{106}$), 531 (64 %), 530 (37 %), 529 (17 %), 522 (21 %), 521 (52 %), 520 (51 %), 519 (80 %), 518 (48 %), 517 (100 %, M^+-$HClO_4$ - CH_3/Pd^{106}), 516 (71 %), 515 (45 %), 514 (14 %), 513 (17 %), 511 (10 %), 508 (10 %), 507 (17 %), 506 (22 %), 505 (25 %), 504 (61 %), 503 (43 %), 502 (74 %, M^+- $HClO_4$ - C_2H_6/Pd^{106}), 501 (49 %), 500 (28 %) 499 (15 %), 493 (10 %), 492 (10 %), 491 (24 %), 490 (14 %), 489 (26 %), 488 (16 %), 487 (35 %, M^+- $HClO_4$ - 3 CH_3/Pd^{106}), 486 (38 %), 485 (12 %), 484 (11 %), 483 (10 %), 481 (10 %), 480 (10 %), 478 (24 %), 477 (12 %), 476 (24 %), 472 (30 %), 471 (19 %), 470 (22 %)

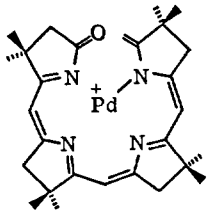
1) Zugabe von einem Tropfen Trifluoressigsäure zu 10 ml Lösung hat keine Veränderung des Spektrums zur Folge.

2) Zur Berechnung der ε-Werte ist der NMR-spektroskopisch bestimmte Lösungsmittelgehalt berücksichtigt.

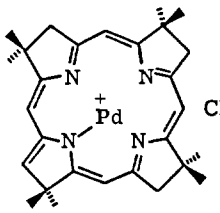
3) Gemessen auf Perkin-Elmer 137 UV.

4) Gemessen auf Perkin-Elmer 257.

5) Bis zu m/e = 200 sind alle Piks >10 % angegeben. Signale unter m/e = 200 mit z.T. Intensitäten ≫100 % sind nicht berücksichtigt.



ClO_4^-



ClO_4^- 1)

5

$C_{28}H_{37}N_4OPdClO_4$
MG 651.48

6a

$C_{28}H_{35}N_4PdClO_4$
MG 633.46

32 mg (0.05 mMol) Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 in 0.5 ml Methylenchlorid wurden unter Stickstoff kurz mit 0.32 ml (0.05 mMol) einer 0.16 n Lösung von Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol geschwenkt und dann am HV zur Trockne eingeengt. Aus dem Rückstand wurde das in Methylenchlorid lösliche Material in zwei 0.5 ml Portionen herausgelöst und zu einer Lösung gegeben, die 0.26 ml (0.4 mMol) 1.5 m Triaethyloxonium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid und 15 µl (0.1 mMol) mit 0.5 ml Methylenchlorid verdünntes Aethyldiisopropylamin enthielt. Es wurde 25 Minuten bei RT unter Stickstoff gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann zu verdünnter Perchlorsäure (ca. 2 %) gegeben und mit Methylenchlorid extrahiert. Die kombinierten Extrakte wurden mit verdünnter Natriumperchloratlösung gewaschen, abgedampft, mit trockenem Benzol versetzt und wieder abgedampft. Aus dem Rohprodukt liessen sich durch Kristallisation und einmalige Umkristallisation aus Methylenchlorid/Essigester 21 mg (68 %; Lsm. unkorr.) Palladium-corphin-perchlorat 6a gewinnen, das in UV, IR und DC mit authentischem Material übereinstimmte.

Bemerkung:

Wie R. Fletcher festgestellt hat, gelingt bemerkenswerterweise der Ringschluss 5 → 6 mit Triaethyloxoniumtetrafluoroborat nur dann praeparativ befriedigend, wenn man eine Base zusetzt: diese hat offenbar den neutralen Palladium-Komplex von 5 zu erzeugen.

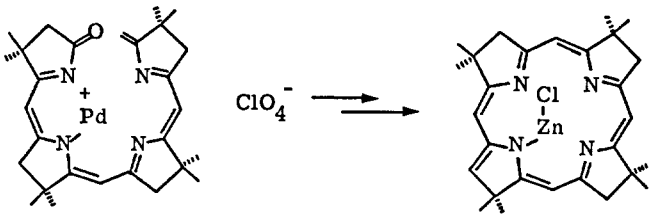
---

1) Dieser Versuch wurde von R. Fletcher ausgeführt[17].

2. Darstellung von Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin

Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 wurde auf drei verschiedenen Wegen dargestellt; der erste führt über Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5, der zweite und der dritte führen beide über das tetracyclische Sulfid 12; allen gemeinsam ist die Cyclisation des nicht rein isolierten Chlorozink(II)-praecorphins 11 (siehe dazu auch die auf Seite angeführten Erfahrungen). Ein Vergleich der drei Wege findet sich im allgemeinen Teil.

a) 1. Weg



5

$C_{28}H_{37}N_4PPdClO_4$
MG 651.48

9

$C_{28}H_{35}N_4ZnCl$
MG 528.44

Zur Dekomplexierung wurden 273 mg (0.419 mMol; Lsm. unkorr.) Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 in 20 ml Methanol*) mit 557 mg (8.55 mMol; 20.4 Aeq.) Kaliumcyanid *) zehn Minuten bei RT unter Stickstoff im mit Alu-Folie umwickelten Kolben gerührt. Die rote Lösung verfärbte sich dabei tief rotgelb. Dann wurde direkt mit Zink(II) komplexiert. 3.196 g (8.57 mMol; 20.4 Aeq.) kristallines Hexaquozink(II)-perchlorat *) wurden zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot. Es wurde während 50 Minuten weitergerührt. Dann wurde am Rotationsverdampfer bei einer Bad-Temperatur von ca. 30° vorsichtig während 20 Minuten bis zur breiigen Aufschlämmung eingeengt. Es wurde mit 50 ml Methylenchlorid *) versetzt und durch eine G3-Nutsche filtriert. Der Rückstand wurde mit weiteren 50 ml Methylenchlorid *) gewaschen, bis er schwach hellrot war. Es wurde dreimal unter Zugabe von Eis gegen 20 % Kochsalzlösung *) ausgeschüttelt und zweimal mit Methylenchlorid nachgewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt,

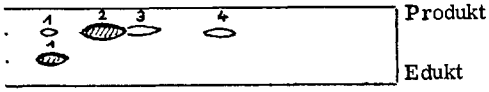
durch Watte filtriert und zur Reaktionskontrolle mit Methylenchlorid auf 200.0 ml ergänzt[1]. Im DC dieser Lösung waren ausser Zink-praecorphin-chlorid 11 (Fleck 2) drei weitere Komponenten zu erkennen[2]. Es wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, mit Benzol *) versetzt, völlig eingeengt, in Methylenchlorid *) aufgenommen, durch Watte filtriert, abgedampft und bei RT über Nacht am HV getrocknet. Der violette, schaumige Rückstand wog 215 mg. Dieser wurde zur Kondensation in 3 ml Methylenchlorid *) gelöst, mit 0.33 ml (1.9 mMol; 4.5 Aeq. bezgl. 5) Aethyl-diisopropylamin *) und bei 0° mit 4.0 ml (6.0 mMol; 14.3 Aeq. bezgl. 5) 1.5 M Triaethyloxoniumtetrafluoroborat-Lösung *) in Methylenchlorid *) versetzt und bei RT unter Stickstoff während 23 1/4 Stunden gerührt. Dabei wechselte die Lösung ihre Farbe von anfänglich violettrot langsam nach braunrot. Es wurde wieder auf 0° abgekühlt; dann wurden 1.05 ml (6.1 mMol) Aethyl-diisopropylamin *) langsam zur Lösung getropft, die sich dabei dunkelrot färbte, und es wurde bei 0° während 2 3/4 Stunden weitergerührt, wobei sich am Boden des Kölbchens langsam farblose Kristalle bildeten. Das Reaktionsgemisch wurde mit Methylenchlorid auf ca. 20 ml verdünnt und einmal gegen 15 ml ca. 1 N Salzsäure *) und etwas Eis und dreimal gegen je 25 ml 20 % Kochsalzlösung *) und Eis ausgeschüttelt. Es wurde dreimal mit ca. 15 ml Methylenchlorid nachgewaschen. Die wässrige Phase blieb schwach gelb gefärbt. Die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert, vereinigt und auf 70.0 ml ergänzt[3]. Es wurde zur Trockne abgedampft, mit Benzol *) azeotrop getrocknet, wieder in Methylenchlorid *) aufgenommen, durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer völlig eingeengt und bei RT am HV vier Stunden getrocknet. Der rot-violette, schaumige Rückstand wog 236 mg. Dieser wurde chromatographiert (Silicagel *) /1.5 % Hexaquozink(II)-perchlorat *)/ 1.5 % Natriumchlorid *)/5 % Wasser[4]; 20 g; aufgezogen mit Essigester; Substanz an stationärer Phase adsorbiert aufgetragen; eluiert mit Essigester). Nach nicht näher untersuchten, gelben Vorfraktionen wurde Chlorzink(II)-octamethylcorphin 9 als tiefrote, sehr konzentrierte Fraktion (total ca. 25 ml) eluiert. Beim Uebergang von den gelben Vorfraktionen zur hochkonzentrierten Zink-corphin -

---

1) 0.10 ml dieser Lösung wurden mit C_2H_5OH auf 10.0 ml verdünnt. Das UV/VIS-Spektrum dieser Lösung zeigte Maxima bei 271.5 (D = 0.475), 336.5 (D = 0.55), 345.5 (D = 0.54) und 522 nm (D = 0.16).

2) Silicagel/1 % $Zn(ClO_4)_2$. $6H_2O$/1 % NaCl; Essigester:

1: orange
2: violettrot
3: rosa
4: gelb



3) 0.10 ml dieser Lösung wurden mit C_2H_5OH auf 25.0 ml verdünnt. Das UV/VIS-Spektrum der so erhaltenen Lösung zeigte Maxima bei 302 (D=0.58), 353.5 (D=0.55) und 500 nm (D=0.16). Im DC (Silicagel/1 % $Zn(ClO_4)_2$. $6H_2O$/1 % NaCl; Essigester) waren nebst dem violettroten Hauptfleck vom RF 0.5 mehrere Verunreinigungen sichtbar.

4) Das Silicagel wurde versetzt mit einer Lösung der Salze in der berechneten Menge Wasser und 15 Minuten kräftig geschüttelt. Dann wurde die Säule wie üblich aufgezogen.

Fraktion wurde das Eluat in sehr kleinen Fraktionen (ca. 1 ml) gesammelt und ebenso beim Uebergang zu den orangeroten, im DC uneinheitlichen, weniger rasch wandernden Nebenprodukten. Letzterer ist an einer Verdünnung der tiefroten Farbe des Eluates erkennbar. Vor- und Nachlauffraktionen wurden nochmals auf gleiche Weise chromatographiert[1] (15 g stationäre Phase).

Die dünnschichtchromatographisch einheitlichen Zink-corphin-Fraktionen (Silicagel/1 % Hexaquozink(II)-perchlorat/1 % Natriumchlorid; Essigester; RF = 0.47) wurden zur Trockne abgedampft, in Methylenchlorid (+ einige Tropfen Methanol) gelöst und vereinigt zweimal gegen je 65 ml 20 % Kochsalzlösung *) und etwas Eis ausgeschüttelt. Es wurde zweimal mit Methylenchlorid nachgewaschen, durch Watte filtriert, mit Benzol *) azeotrop getrocknet, wieder in Methylenchlorid *) gelöst, filtriert, eingedampft und kurz bei RT am HV getrocknet. Das im DC (siehe oben) praktisch einheitliche Rohprodukt wog 109 mg. Zur Kristallisation wurde es in ca. 0.5 ml Methylenchlorid *) gelöst, mit ca. 5 ml Benzol *) und 1.5 ml Hexan *) versetzt und am Rotationsverdampfer auf ca. 1/3 eingeengt. Nach nochmaliger Zugabe von ca. 2 ml Benzol *) und ca. 1 ml Hexan *) und nochmaligem Einengen auf ca. 1/3 bildeten sich beim Stehenlassen spontan schöne, violettrote, rhomboedrische Kristalle von Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 (67 mg; 30.3 % bezgl. 5; 6 Stunden bei RT am HV getrocknet; Lsm. unkorr.). Aus der Mutterlauge kristallisierten weitere 7 mg (3.2 %) 9. Beide Kristallisate stimmten im DC (siehe oben) und im UV-Spektrum mit dem durch zweimalige Umkristallisation und Trocknung während 5 Tagen bei RT am HV gewonnenen Analysenmaterial überein.

Bemerkung:

Bei im übrigen genau gleich durchgeführten Reproduktionsansätzen wurden zur ersten Chromatographie Stufensäulen und etwa das Doppelte der oben angegebenen Menge von mit $Zn(ClO_4)_2$. $6H_2O$ und NaCl beladenem Silicagel verwendet. Dabei resultierten Gesamtausbeuten von 33 - 40 % (bezgl. 5) kristallinem, DC-reinem 9.

Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9[2]:

$C_{28}H_{35}N_4ZnCl$[3]	ber.	C 65.63 %	H 6.75 %	N 9.87 %	Cl 6.26 %
+ 0.50 Mol C_6H_6	gef.	65.87	6.92	10.03	6.60

1) Vgl. die Bemerkung am Ende der Beschreibung dieses Ansatzes!

2) UV- und NMR-Spektrum in Trifluoressigsäure sind auf Seite 118 resp. 124 angegeben.

3) Analyse und ε-Werte im UV sind nach dem im NMR sichtbaren Benzol-Signal korrigiert.

Kontrollanalyse:	
$C_{28}H_{35}N_4ZnCl$ [1]	ber. C 65.73 % H 6.76 % N 9.83 % Cl 6.22 %
+ 0.533 Mol C_6H_6	gef. 65.87 6.67 10.02 6.08
Smp.	ca. 260° (Zers.)
pK_{MCS} *)	Titrierbar mit 0.1 N Tetramethylammoniumhydroxid; pK-Wert nicht genau bestimmbar, geschätzt: ca. 11
UV nm (ε) [2] C_2H_5OH	228.5 (11000), 248-255 (11300), 263 (11500), 293.5 (38000, Schulter), 302 (48100), 343.5 (40000, Schulter), 353 (49400), 384 (6300, Schulter), 411.5 (4450), 463 (6600, flache Schulter), 531 (9775) und 547 (9675) (breites Doppelmaximum) (vgl. Fig. 10)
UV nm (ε) C_2H_5OH + eine Spatelspitze $KOC(CH_3)_3$ pro 10 ml	248 (12600), 262.5 (12300), 296.5 (35600, Schulter), 304.5 (44000), 347.5 (34900, Schulter), 358 (40300), 390 (7030, Schulter), 411.5 (4650), 471 (6375, flache Schulter), 509 (7450, flache Schulter), 553.5 (8850). Die Struktur dieses Spektrums ist gegenüber dem ohne Base aufgenommenen wenig verändert.

Eine in der UV-Zelle (3 ml) durchgeführte Versuchsreihe lieferte folgendes Resultat: Das UV-Spektrum in C_2H_5OH wurde durch Zugabe einer Spatelspitze $KOC(CH_3)_3$ in das oben angegebene Spektrum in basischer Lösung überführt. Weder Stehenlassen der Lösung während 5 Minuten noch Zugabe einer zweiten Spatelspitze $KOC(CH_3)_3$ hatte eine weitere Veränderung des Spektrums zur Folge. Durch Zugabe von vier Tropfen Trifluoressigsäure wurde wieder das ursprüngliche Spektrum erhalten. Dieses wurde durch nochmalige Säurezugabe (4 Tropfen) nicht mehr verändert.

IR cm^{-1} $CHCl_3$ 1.5 %	2965 s, 2930 m, 2900 w, 2865 w, 1659 w, 1631 m, 1609 s, 1567 m, 1535 vs, 1501 vs, 1461 m, 1441 w, 1422 m, 1407 m, 1382 m, 1364 m, 1349 s, 1330 w, 1312 m, 1300 s, 1290 m, 1273 m, 1258 m, 1146 m, 1123 vs, 995 w, 980 w, 954 w, 946 w, 913 w, 840 w, 603 w (vgl. Fig. 11)
NMR ppm $CDCl_3$	1.33 (s, breit/24 H), 1.63 (s, H_2O?/ca. 2 H), 2.87 (s), 2.91 (s, verbreitert) (zusammen 6 H), 5.51 (s/2 H), 5.75 (s, verbreitert/1 H), 5.80 (s/1 H), 6.02 (s/1 H), 7.35 (s, Benzol/3 H) Dieses NMR ist identisch mit dem in Fig. 12 reproduzierten, aber etwas besser aufgelösten Spektrum. Letzteres stammt von Material, das nach Weg 2 (vgl. Seite Seite 85) gewonnen wurde.

1) Früher hergestellte Probe; Lsm. nach NMR korrigiert.

2) Analyse und ε-Werte im UV sind nach dem im NMR sichtbaren Benzol-Signal korrigiert.

MS m/e [1] > 400°	570 (5 %) + Isotopensignale von Bromozink(II)-corphin, 532 (2 %, 2 %), 531 (3.8 %, 2.5 %), 530 (8 %, 7 %), 529 (5.5 %, 4 %), 528 (10 %, 10 %), 527 (4 %, 3.5 %), 526 (11 %, 11 %, M^+/Zn^{64}, Cl^{35}) 496 (17 %), 495 (45 %), 494 (41.5 %), 493 (68 %), 492 (54.5 %), 491 (100 %, $M^+ - Cl/Zn^{64}$), 490 (47 %, $M^+ - HCl/Zn^{64}$), 481 (14 %), 480 (36.5 %), 479 (43 %), 478 (61.5 %), 477 (63.5 %), 476 (85 %, $M^+ - Cl - CH_3/Zn^{64}$), 475 (46.5 %), 474 (18 %), 466 (16 %), 465 (26.5 %), 464 (30 %), 463 (39 %), 462 (39 %), 461 (45.5 %), 460 (11 %), 451 (10 %), 450 (14.5 %), 449 (19 %), 448 (20 %), 447 (24 %), 446 (24 %), 445 (12 %), 436 (11 %), 435 (11 %), 434 (17 %), 433 (15.5 %), 432 (27 %), 431 (18 %), 430 (11 %), 419 (11 %), 418 (16 %), 417 (16.5 %), 416 (23 %), 415 (13.5 %), 414 (11 %), 405 (10 %), 404 (10.5 %), 403 (12 %), 402 (16 %), 401 (16 %), ferner Pikgruppen der doppelt geladenen Ionen um: 245 (43 %), 237 (93 %), 229 (55 %), 222 (100 %), 214 (70 %), 207 (86 %) und 200 (48.5 %), ferner: 38 (43 %), 36 (100 %)
DC	Silicagel/1 % $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$/1 % NaCl; Essigester: RF = 0.47

1) Die für die natürliche Isotopenverteilung berechneten Intensitäten sind für das Molekularion unterstrichen angegeben. Bis hinunter zu m/e = 200 sind alle Piks mit Intensitäten > 10 % angeführt.

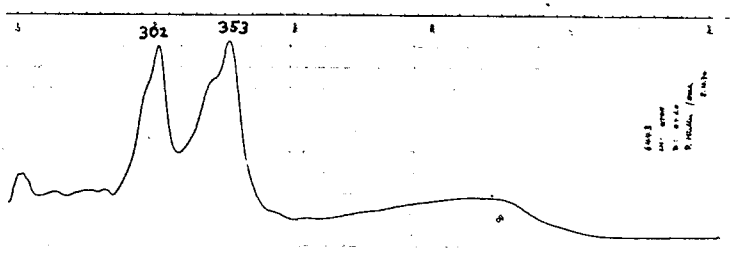


Fig. 10

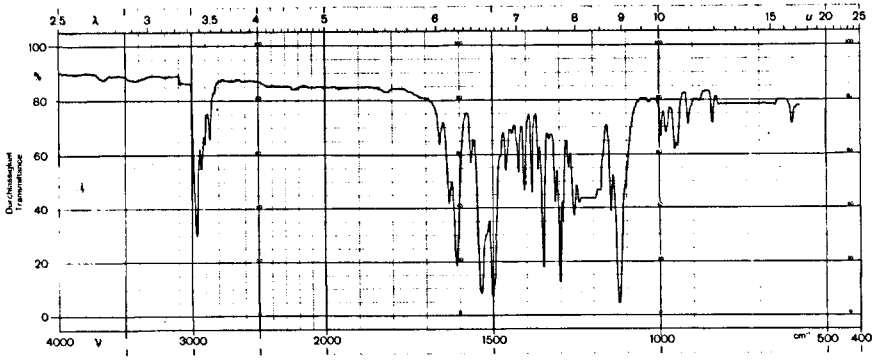


Fig. 11

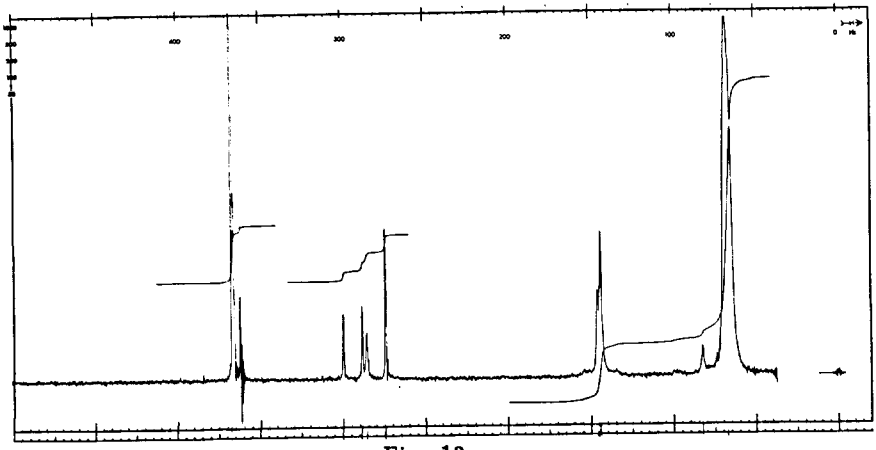
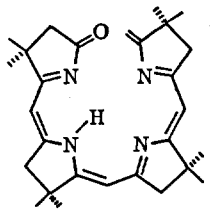


Fig. 12

Die Struktur 9 wird vor allem durch die NMR-Spektren in neutraler und in saurer Lösung und durch das Massenspektrum belegt. Das UV-Spektrum weist gegenüber demjenigen von Palladium(II)-corphin-perchlorat 6a charakteristische Unterschiede auf.

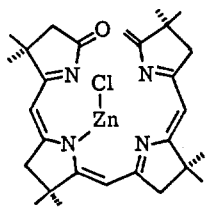
Erfahrungen aus Vorversuchen:

Es zeigte sich, dass die Isolierung der Zwischenprodukte 10 und 11 weder einfach noch vom präparativen Standpunkt aus lohnend war:



10

$C_{28}H_{38}N_4O$
MG 446.64



11

$C_{28}H_{37}N_4OZnCl$
MG 546.46

Behandlung von Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 mit einem ca. 20-fachen Ueberschuss von Kaliumcyanid in Methanol bei RT während 10 Minuten lieferte nach wässriger Aufarbeitung und Chromatographie an Silicagel 40 % - 50 % nicht kristallinen, gelborangen freien Liganden 10, der im UV[1] (in CH_3OH) Maxima bei 243 (D = 0.67), 285 (D = 0.71), 299 (D = 0.69) und 428 (D = 0.66) und nach Zugabe von einem Tropfen Trifluoressigsäure Maxima bei 335 (D = 0.61) und 508 nm (D = 1.03) zeigte und im MS u.a. Anlass zu Piks bei m/e = 446 (53 %, M^+) und 431 (100 %, $M^+ - CH_3$) gab, der aber im DC (Silicagel; Essigester/Triaethylamin = 19/1) nebst dem gelben Hauptfleck vom RF 0.62 eine deutliche violette Verunreinigung vom RF 0.06 enthielt.

So erhaltenes 10 wurde mit Hexaquozink(II)-perchlorat in Methanol in Gegenwart von Aethyl-diisopropylamin komplexiert. Es resultierten nach wässriger Aufarbeitung und Chromatographie an mit Zinkperchlorat und Kaliumchlorid beladenem Silicagel ca. 50 % rohes 11, welches nur verlustreich kristallisiert werden konnte (ca. 30 % bezüglich 10).

---

1) Das von P. Wehrli[16] synthetisierte Cyanaddukt von 10 weist ein im VIS um ca. 20 nm hypsochromes Spektrum auf.

Behandlung von Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 mit Kaliumcyanid in Methanol und anschliessende direkte Komplexierung durch Zugabe von festem Hexaquozink(II)-perchlorat und Rühren bei RT während ca. 3/4 Stunden ergab nach wässriger Aufarbeitung und Chromatographie mit Essigester an mit Zinkperchlorat und Natriumchlorid beladenem Silicagel ca. 20 % (bezüglich 5) kristallines, violettrotes Chlorozink(II)-praecorphin 11 (Kristallisation verlustreich), welches nach zweimaliger Umkristallisation aus Methylenchlorid/Essigester folgende analytische Daten zeigte:

Zink-praecorphin-chlorid 11 (nicht rein isoliert):

$C_{28}H_{37}N_4OZnCl$[1]	ber.	C 49.81 %	H 5.60 %	N 8.31 %	Cl 14.73 %
+ 0.9 Mol $ZnCl_2$	gef.	49.87	5.60	8.56	14.93
+ 0.4 Mol H_2O					
UV nm (ε)[1] C_2H_5OH	228.5 (7900, Schulter), 282.5 (28950), 313 (21800), 336 (28050, Schulter), 347 (33850), 360 (24600, Schulter), 397 (5700, flach), 419 (4050, Schulter), 532 (9375)				
IR cm^{-1} [2] CH_2Cl_2	u.a. 1660 m, 1630 m, 1604 s, 1548 vs (Schulter), 1530 vs, 1518 vs, 1480 s, 1312 m, 1294 s, 1235 s, 1211 m, 1191 m, 1150 m, 1120 vs				
NMR ppm CD_2Cl_2	1.15, 1.32, 1.35 (3s/24 H), 2.56 (s), 2.83 (s), 2.93 (s) und 2.76/3.22 (AB-System, J = 19 Hz) (zusammen 8 H), 4.40 (s, breit/1 H), 4.54 (s, breit/1 H), 5.61 (s/1 H), 5.67 (s/1 H), 5.79 (s/1 H), ferner: 1.74 H_2O (ca. 1 H)				
MS m/e	u.a. Pikgruppen um 526 (5.5 %, $M^+ - H_2O/Zn^{64}$), 508 (19 %, $M^+ - HCl/Zn^{64}$), 493 (100 %, $M^+ - HCl - CH_3/Zn^{64}$)				
DC	Silicagel; 1 % $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 1 % NaCl; Essigester; RF = 0.26				

Es gelang nicht, Chlorozink(II)-praecorphin 11 nach wässriger Aufarbeitung in reproduzierbarer Weise zu kristallisieren. Schon in Gegenwart von Spuren Säure erfolgt Dekomplexierung. Zudem bereitete die Isolierung von 11 vor allem auch deshalb Mühe, weil die chromatographische Abtrennung des HCN-Adduktes, welches nach längerer Reaktionsdauer das Hauptprodukt darstellt[3], sich als schwierig erwies.

---

1) Die ε-Werte im UV sind entsprechend korrigiert. Die relative Schwerlöslichkeit deutet auch darauf hin, dass die Kristalle eine anorganische Verunreinigung zurückhalten.

2) Gemessen auf Perkin-Elmer 257.

3) Vgl. B. Hardegger[30].

Chromatographiertes, jedoch nicht kristallisiertes Chlorozink(II)-praecorphin 11 konnte durch Behandlung mit Triaethyloxoniumtetrafluoroborat in Gegenwart von Aethyldiisopropylamin, wässrige Aufarbeitung, Chromatographie und nochmalige wässrige Aufarbeitung in ca. 70 % (gewogener) Rohausbeute in Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 überführt werden (UV-, IR- und NMR-spektroskopisch in guter Uebereinstimmung mit kristallinem 9).

Behandlung von rohem Chlorozink(II)-praecorphin 11 mit Kalium-tert.butanolat (analog wie auf Seite 77 beschrieben) und anschliessende Reaktion mit Triaethyloxonium-tetrafluoroborat ergab zwar einen rascheren Reaktionsablauf aber nach UV und DC kein praeparativ besseres Resultat.

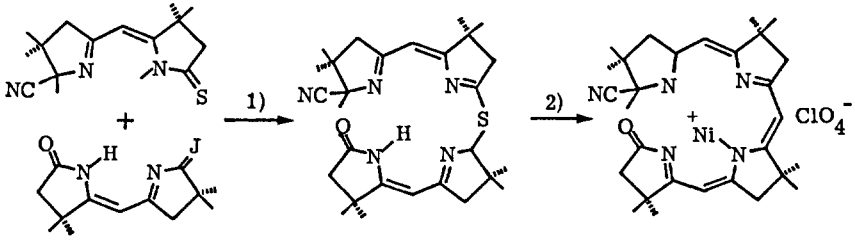
In einem orientierenden, dem ausführlich beschriebenen (5 → 9) analogen Versuch wurden einer verdünnten Reaktionslösung Proben entnommen und UV-spektroskopisch untersucht. Es trat schon nach kurzer Zeit die starke Absorptionsbande von protoniertem 9 (bei 348 nm) auf.

Orientierender Versuch zur Darstellung von Jodozink(II)-octamethylcorphin 9b:

Durch viermaliges, kräftiges Ausschütteln von Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 in Methylenchlorid gegen 20 % Natriumjodid-Lösung wurde der Jodozink(II)-Komplex 9b[1] erhalten, welcher aus Methylenchlorid *)/Benzol *)/Hexan *) nadelig auskristallisiert und sich von 9 vor allem im DC durch einen grösseren RF-Wert unterscheidet (Silicagel *); Essigester: 9 : RF = 0.09, 9b: RF = 0.36. Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 9/1; 9 : RF = 0.24, 9b: RF = 0.42). Die IR- und NMR-Spektren der beiden Verbindungen sind sehr ähnlich.

1) Nicht vollständig charakterisiert.

b) 2. Weg



12

$C_{29}H_{39}N_5OS$
MG 505.74

13

$C_{29}H_{38}N_5ONiClO_4$
MG 630.83

Eine Lösung von 101 mg (0.20 mMol; Lsm. unkorr.) chromatographiertem, nicht kristallisiertem tetracyclischem Sulfid 12[1)] in 2 ml Acetonitril *) wurde mit 157 mg (0.6 mMol) Triphenylphosphin *) und mit 8 ml (ca. 2 mMol) einer 0.2 - 0.3 M Lösung von wasserfreiem Nickelperchlorat *) in Acetonitril *) versetzt und während 5 1/2 Stunden bei 70° unter Argon und unter Lichtausschluss gerührt. Es wurde abgekühlt, am Rotationsverdampfer auf ca. das halbe Volumen eingeengt, in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen, zweimal gegen je 100 ml 7 % Perchlorsäure *) ausgeschüttelt und zweimal mit je 100 ml 10 % Natriumperchlorat-Lösung *) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden noch zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert und am Rotationsverdampfer mit Benzol *) zur Trockne eingeengt. Die UV-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an 13 betrug ca. 76 %[3)]. Zur Abtrennung von Triphenylphosphin und von nicht identifizierten, als breite violette Zone wandernden Vorlauf-Fraktionen wurde zweimal an jeweils zwei Dickschichtplatten chromatographiert (Silicagel *); Methylenchlorid/Essigester = 2/1; RF = 0.16 - 0.37; braunrote Zone). Die Substanz wurde vom Silicagel abgelöst durch Zerreiben desselben mit Natriumperchlorat *) und Eluieren mit Methanol. Es wurde abgedampft, in Methylenchlorid gelöst und wie oben wässrig aufgearbeitet und getrocknet. Von dem braunen, amorphen Rückstand (84 mg) kristallisierten aus Methylenchlorid *)/ Essigester *) 80 mg (63 %; Lsm. unkorr.; zwei Stunden bei RT am HV getrocknet) Nickel(II)-cyanopraecorphin-perchlorat 13, welches nach DC (siehe oben) einheitlich war und im UV-Spektrum mit dem zur spektroskopischen Charakterisierung gebrachten, einmal umkristallisierten und 39 Stunden bei RT am HV getrockneten Material übereinstimmte.

1) 12 wurde nach E. Götschi[29] hergestellt.

2) Dieser Ansatz wurde von M. Schurter[56] ausgeführt.

3) Berechnet anhand der optischen Dichte bei 493 nm und des ε-Wertes der reinen Substanz (C_2H_5OH). Das Edukt-UV ist leer oberhalb ca. 490 nm.

Bemerkung:

Ein aus 13 formal durch Elimination von Perchlorsäure hervorgehender, neutraler Nickel-Komplex wurde schon von P. Wehrli[16] beschrieben. Das UV-Spektrum von 13 entspricht dem Spektrum, das P. Wehrli durch Zugabe von einer Spur Trifluoressigsäure zur Lösung des neutralen Komplexes erhielt. Ausserdem wird die Herstellung von Nickel(II)-cyanopraecorphin-perchlorat 13 aus Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 von B. Hardegger[30] beschrieben.

Nickel(II)-cyanopraecorphin-perchlorat 13[1]:

UV nm (ε)[2] C_2H_5OH	275.5 (18730), 339.5 (13200), 399.5 (3280, flaches Plateau), 492.5 (10250) (vgl. Fig. 13)
IR cm^{-1} [3] $CHCl_3$ 5 %	u.a. 1747 m, 1628 w, 1602 m, 1558 s, 1540 m (schmales Plateau), 1510 vs, 1255 m, 1180 s, 1148 m, 1132 s, 1095 vs (breit) (vgl. Fig. 14)
NMR ppm[3] $CDCl_3$	0.99 (s. CH_3/3 H), 1.24 (s, CH_3) und 1.27 (s, $2CH_3$) (zusammen 9 H), 1.44 (s, CH_3) und 1.49 (s, 3 CH_3) (zusammen 12 H), 1.80 (s, H_2O/ca. 0.5 H), 2.15 (s, CH_3/3 H), 2.20 - 3.50 (14 Signale, zusammen 8 H; wie folgt rationalisierbar: 2.37/2.88 AB-System, J = 18.5 Hz, CH_2; 2.71/3.16 AB-System, J = 18 Hz, CH_2: 3.18/3.36 AB-System, J = 19.5 Hz, CH_2; 2.85 und 3.05 vermutlich Teile von nicht identifizierbarem AB-System), 5.88 (s/1 H), 6.14 (s/1 H), 6.21 (s/1 H) (vgl. Fig. 15)
MS m/e[4] 260°	532 (3 %), 531 (5 %), 530 (5 %), 529 (6 %, M^+ - $HClO_4$ /Ni^{58}), 518 (7 %), 517 (7 %), 516 (15 %), 515 (12 %), 514 (30 %, M^+ - $HClO_4$ - CH_3/Ni^{58}), 506 (5 %), 505 (8 %), 504 (14 %), 503 (12 %), 502 (24 %, M^+ - $HClO_4$ - HCN/Ni^{58}), 501 (5 %), 492 (5 %), 491 (11 %), 490 (17 %), 489 (48 %), 488 (37 %), 487 (100 %, M^+ - $HClO_4$ - HCN - CH_3/Ni^{58}), 486 (5 %), 473 (6 %), 472 (6 %, M^+ - $HClO_4$ - HCN - C_2H_6/Ni^{58}), 471 (7 %), 470 (5 %), 469 (6 %), 459 (5 %), 458 (4 %), 457 (8 %, M^+ - $HClO_4$ - HCN - CH_3 - C_2H_6/Ni^{58}), 399 (5 %), 398 (14 %), 397 (7 %), 396 (15 %), 279 (6 %), 251 (4.5 %, M^{2+} - $HClO_4$ - HCN/Ni^{58})
DC	Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 10/1; RF = 0.41

1) Die angegebenen Daten sind in Uebereinstimmung mit denjenigen des von B. Hardegger[30] vollständig (inkl. Verbrennungsanalyse) charakterisierten Produktes.
2) Lsm.-Gehalt der Kristalle nach NMR korrigiert.
3) Vor der Aufnahme mehrfach mit Chloroform zur Trockne abgedampft.
4) Bis hinunter zu m/e = 200 sind alle Piks > 5 % angeführt.

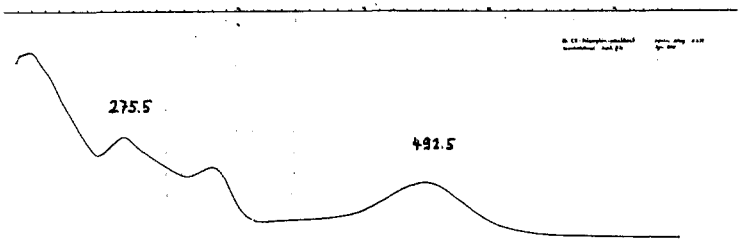


Fig. 13

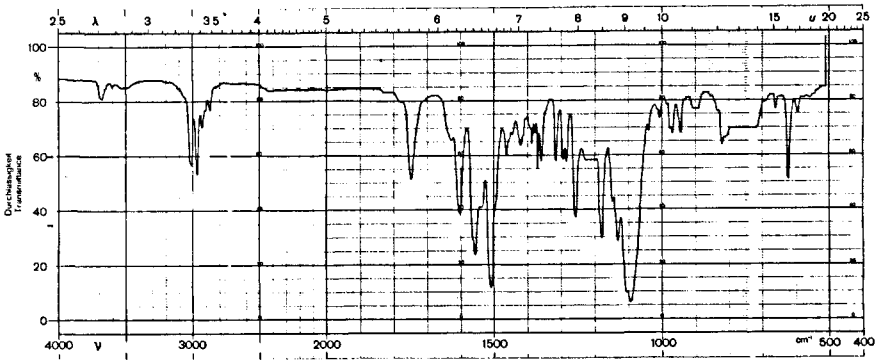


Fig. 14

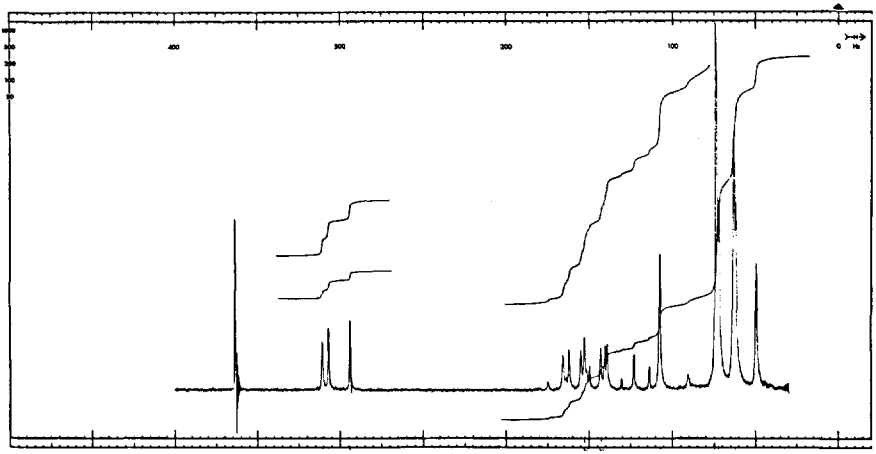
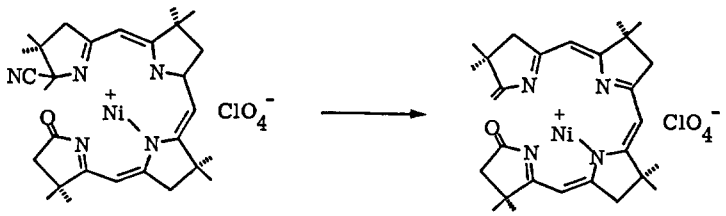


Fig. 15



13

$C_{29}H_{38}N_5ONiClO_4$
MG 630.82

14

$C_{28}H_{37}N_4ONiClO_4$
MG 603.80

35 mg (0.055 mMol; Lsm. korr.[1]) kristallines Nickel(II)-cyanopraecorphin-perchlorat 13 wurden mit 12 ml tert. Butanol *) aufgeschlämmt, mit 3 ml (3 mMol) 1.00 M Kalium-tert.butanolat *) in tert. Butanol versetzt und während 1 1/2 Stunden unter Stickstoff und unter Lichtausschluss zum schwachen Rückfluss erhitzt. Es entstand rasch eine tief dunkelrote Lösung. Diese wurde abgekühlt, in einen Scheidetrichter gegossen, der 160 ml 7 % Perchlorsäure *), 150 ml Methylenchlorid und viel Eis enthielt und geschüttelt. Es wurde noch einmal gegen 7 % Perchlorsäure/10 % Natriumperchlorat *) = 1:3 und einmal gegen 10 % Natriumperchlorat ausgeschüttelt, zweimal mit Methylenchlorid nachgewaschen, durch Watte filtriert, eingeengt und zweimal mit Benzol zur Trockne abgedampft. Dann wurde wieder in Methylenchlorid *) gelöst, filtriert, völlig eingeengt und während drei Stunden bei RT am HV getrocknet. Der orangebraune, schaumig erstarrte Rückstand wog 35.7 mg, war im DC (Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 10/1) praktisch einheitlich und stimmte im UV mit dem kristallinen Produkt völlig überein. Kristallisation aus Methylenchlorid *)/Essigester *)/Hexan *) ergab nach Animpfen[2] 35 mg (93 %; Lsm. korr.[1]; 5 Stunden bei RT am HV getrocknet) im DC (siehe oben) einheitliches Nickel(II)-praecorphin-perchlorat 14, das im IR-, UV- und NMR-Spektrum mit dem zur Charakterisierung gebrachten, dreimal umkristallisierten und fünf Tage bei RT am HV getrockneten Material gut übereinstimmte.

---

1) Lösungsmittel-Korrektur:
Edukt: 0.1 Mol CH_2Cl_2 (gemäss NMR von auf gleiche Weise kristallisiertem Material)
Produkt: 1.0 Mol CH_2Cl_2 (gemäss NMR)

2) Kristallines Material aus einem Vorversuch; dieses war erst durch Animpfen mit Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5 zur Kristallisation gebracht worden.

Nickel(II)-praecorphin-perchlorat 14

$C_{28}H_{37}N_4O_5ClNi$[1]	ber. C 48.85 % H 5.55 % N 7.76 %
+ 1.4 Mol CH_2Cl_2	gef. 48.86 5.51 7.88
Smp.	170 - 172° (Zers.)
UV nm (ε)[2] C_2H_5OH	256 (18550), 276 (21300), 346 (18750), 493 (9875) (vgl. Fig. 16)
UV nm (ε)[2] C_2H_5OH + 1 Tropfen 0.5 M $KOC(CH_3)_3$ pro 25 ml	258.5 (24200), 305.5 (21300), 355 (8550), 516 (6800)
IR cm^{-1} $CHCl_3$ 5 %	u.a. 1746 m, 1628 m, 1603 s, 1550 s, 1510 vs, 1495 m, 1258 s, 1180 s, 1159 m, 1134 s, 1105 (Schulter), 1093 vs (breit) (vgl. Fig. 17)
NMR ppm $CDCl_3$	1.15 (s, CH_3), 1.18 (s, CH_3), 1.30 (s, CH_3), 1.33 (s, CH_3) 1.40 (s, CH_3), 1.45 (s, CH_3), 1.50 (s, 2 CH_3) (zusammen 24 H), 1.75 (s, H_2O/ca. 2 H), 2.43 (s/2 H), 2.82/2.85 (knapp aufgespaltenes d/2 H), 3.14 (s/2 H), 3.34 (s, verbreitert/2 H), 4.76 (d, J = 3.5 Hz/1 H), 5.10 (d, J = 3.5 Hz/1 H), 5.32 (s, CH_2Cl_2/2.3 H)[3], 5.93 (s/1 H), 6.25 (s/1 H), 6.33 (s/1 H) (vgl. Fig. 18)
MS m/e[4]	505 (5.3 %), 504 (10 %), 503 (11.7 %), 502 (21 %, M^+ - $HClO_4/Ni^{58}$), 491 (8.5 %, 7.5 %), 490 (16 %, 13.4 %), 489 (46 %, 43 %), 488 (34.5 %, 30 %), 487 (100 %, 100 %, M^+ - $HClO_4$ - CH_3/Ni^{58}), 472 (6 %, M^+ - $HClO_4$ - C_2H_6/Ni^{58}), 471 (5.5 %), 457 (9.5 %, M^+ - $HClO_4$ - $3CH_3/Ni^{58}$), 396 (5.5 %), 251 (7.5 %, M^{2+} - $HClO_4/Ni^{58}$)
DC	Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 10/1; RF = 0.40

Die spektroskopischen Eigenschaften von 14 sind denjenigen des entsprechenden Palladium-Komplexes 5 sehr ähnlich. Im Gegensatz zu 5 liefert 14 allerdings ein einfach interpretierbares Massenspektrum.

---

1) Der Lösungsmittelgehalt ist durch das NMR bestätigt.

2) Lösungsmittelgehalt zur Berechnung der Werte entsprechend der Analyse korrigiert.

3) Verschwindet, wenn vor der Aufnahme mit $CHCl_3$ abgedampft wird.

4) Piks mit m/e < 50 sind nicht berücksichtigt (z.T. >100 %). Bis hinunter zu m/e = 200 sind alle Piks > 5 % angeführt. Da M^+ - $HClO_4$ von M^+ - ClO_4 überlagert ist, sind die aus der natürlichen Isotopenverteilung berechneten Intensitäten nicht für das Molekularion, sondern für M^+ - $HClO_4$ - CH_3 angegeben (berechnete Werte unterstrichen). Aufnahme auf Hitachi RMU/6 M.

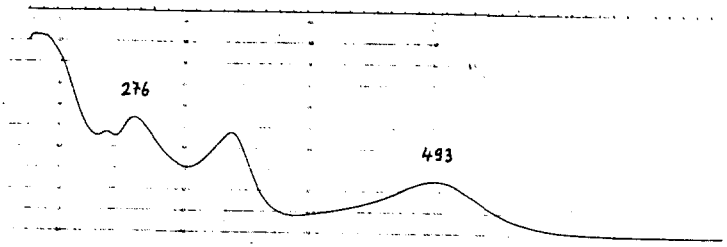


Fig. 16

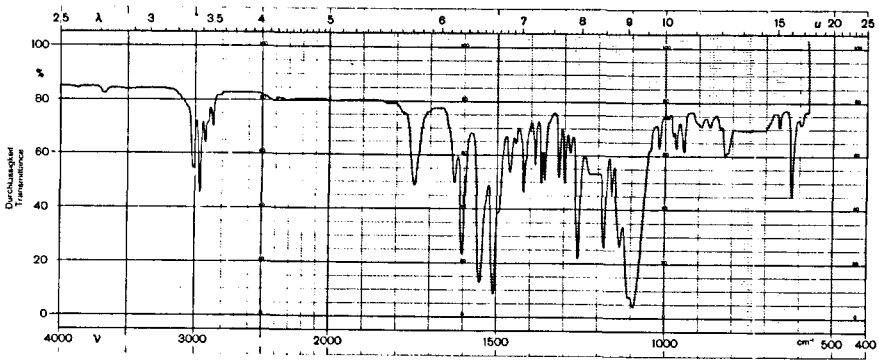


Fig. 17

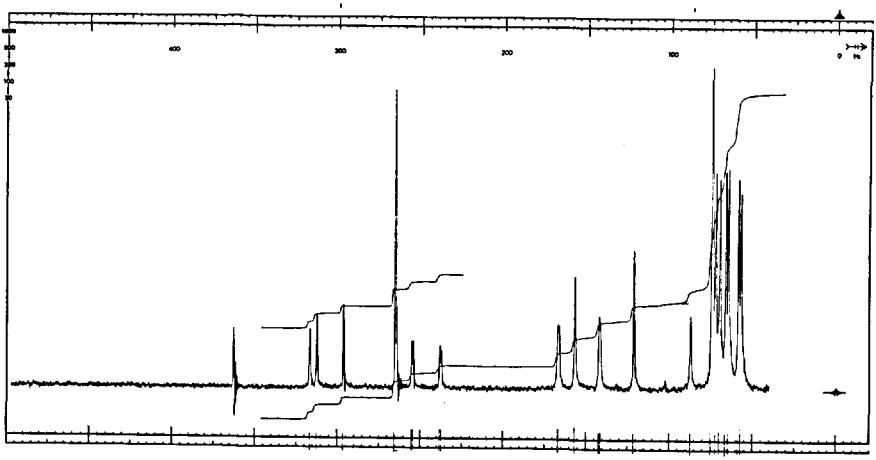
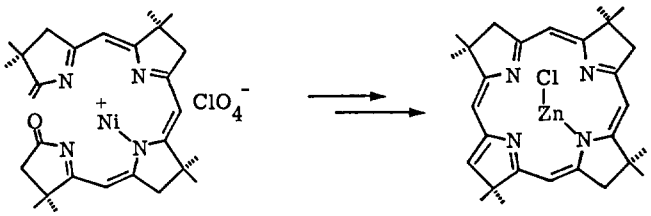


Fig. 18



14

$C_{28}H_{37}N_4ONiClO_4$
MG 603.80

9

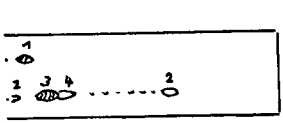
$C_{28}H_{35}N_4ZnCl$
MG 528.44

200 mg (0.332 mMol) Nickel(II)-praecorphin-perchlorat 14 wurden in 20 ml Methanol *) gelöst, mit 650 mg (10.0 mMol) Kaliumcyanid *) versetzt und zehn Minuten bei RT unter Stickstoff und unter Lichtausschluss gerührt. Zur nun orangegelben Lösung wurden 3.72 g (10.0 mMol) Hexaquozink(II)-perchlorat *) gegeben. Es wurde während einer weiteren halben Stunde gerührt und dann während zehn Minuten am Rotationsverdampfer (Badtemperatur ca. 30°) bis zur breiigen Aufschlämmung vorsichtig eingeengt. Diese wurde mit ca. 100 ml Methylenchlorid kräftig geschüttelt; die tiefrote Methylenchloridlösung wurde durch eine G3-Nutsche filtriert und dreimal gegen gesättigte Kochsalzlösung *) und Eis ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen wurden noch zweimal mit Methylenchlorid gewaschen, die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert und auf 250.0 ml ergänzt[1]. Es wurde Benzol *) zugegeben und völlig eingedampft, wieder in Methylenchlorid *) gelöst, durch Watte filtriert, zur Trockne eingeengt und bei RT am HV während 1 1/2 Stunden getrocknet. Der violettrote Rückstand wog 169 mg und wurde ohne weitere Reinigung in die folgende Stufe eingesetzt.

---

1) 50 µl dieser Lösung, verdünnt mit 3.0 ml CH_3OH zeigten im UV Maxima bei 271.5 (D = 0.365), 336 (D = 0.395), 347 (D = 0.385) und 530 nm (D = 0.115) und nach Zugabe von drei Tropfen CF_3COOH bei 345 (D = 0.24) und 510 nm (D = 0.35).

DC: Silicagel/1 % $ZnCl_2$; Essigester



Edukt

Produkt

1: orange
2: gelb
3: violettrot
4: rosa

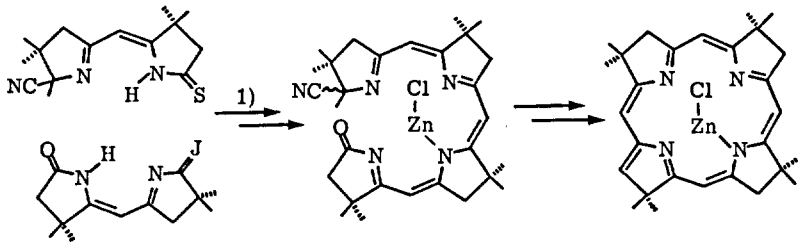
Zur Cyclisierung wurde das rohe Chlorozink(II)-praecorphin 11 in 2 ml Methylenchlorid *) gelöst, mit 0.26 ml (1.5 mMol) Aethyldiisopropylamin *) und dann bei 0° mit 3.22 ml (4.8 mMol) 1.5 M Triaethyloxoniumtetrafluoroborat-Lösung *) in Methylenchlorid *) versetzt und 19 Stunden bei RT unter Stickstoff und unter Lichtausschluss gerührt. Zur wieder auf 0° abgekühlten, ziegelroten Lösung wurde 1.0 ml Aethyldiisopropylamin *) getropft, wobei sich diese rasch tiefrot färbte. Nach weiterem Rühren während 2 Stunden bei 0° (dabei fielen langsam farblose Kristalle aus: durch Oxoniumsalz alkyliertes Aethyldiisopropylamin) wurde ganz analog wie auf Seite 79 beschrieben wässrig aufgearbeitet und chromatographiert (1. Chromatographie 50 g, 2. Chromatographie 10 g mit $Zn(ClO_4)_2$ und NaCl beladenes Silicagel; vgl. Seite 79). Die im DC (Silicagel/1 % $ZnCl_2$; Essigester; RF = 0.4) einheitlichen Chromatographie-Fraktionen wurden wässrig aufgearbeitet und während $2^1/2$ Stunden bei RT am HV getrocknet; der im DC (siehe oben) und im UV mit reinem 9 gut übereinstimmende, rohkristalline Rückstand wog 81.5 mg. Einmalige Umkristallisation aus Methylenchlorid *)/Benzol *)/Hexan *) lieferte schöne, violettrote, rhombische Kristalle von Zink-corphin-chlorid 9, die nach 60-stündigem Trocknen bei RT am HV 58 mg (33 % bezgl. 14; Lsm. unkorr.) wogen und im DC (siehe oben) und im UV-, IR- und NMR-Spektrum mit dem früher charakterisierten Material (aus 5→9) gut übereinstimmten:

UV nm (ε)[1] C_2H_5OH	227.5 (13400), 248 - 256 (13200), 263 (13400), 294 (38000, Schulter), 302 (47600), 343 (39600, Schulter), 353 (48200), 384 (7100, Schulter), 410 (4900), 462 (6850, flache Schulter), 531 (9900) und 547 (9700) (breites Doppelmaximum) Das Spektrum ist identisch mit dem in Fig. 10 abgebildeten, welches von nach 5 ⟶ 9 hergestelltem Komplex 9 stammt.
IR cm^{-1} [2] $CHCl_3$ 2 %	2965 s, 2930 m, 2905 w, 2865 w, 1661 w, 1634 m, 1611 s, 1569 w, 1537 vs, 1502 vs, 1464 m, 1444 w, 1426 m, 1408 m, 1385 m, 1366 m, 1350 s, 1332 w, 1314 m, 1301 s, 1291 m, 1275 w, 1259 m, 1148 m, 1123 vs, 998 w, 980 w, 957 w, 948 w, 917 w, 842 w. Das Spektrum ist identisch mit dem in Fig. 11 abgebildeten, welches von nach 5→9 hergestelltem Komplex 9 stammt.
NMR ppm $CDCl_3$	1.35 (s, breit/24 H), 1.65 (s, H_2O?/ca. 1 H), 2.69 (singulettoid/ca. 0.3 H), 2.88 (s), 2.90 (s, als Schulter erkennbar), 2.92 (s, schwach verbreitert) (zusammen 5.4 H), 3.08 (singulettoid/ca. 0.3 H), 5.49 (s/2 H), 5.72 (s, tripplettoid verbreitert/1 H), 5.78 (s/1 H), 6.00 (s/1 H), 7.35 (s, Benzol/5.3 H) (dieses NMR ist in Fig. 12 reproduziert; vgl. Seite). Vermutlich stellen die Signale bei 2.69, 2.88, 2.90, 2.92 und 3.08 eine von den drei allylischen Methylgruppen herrührende Ueberlagerung von einem Singulett (1 CH_2) und zwei bei fast der gleichen chemischen Verschiebung erscheinenden AB-Systemen (2 CH_2) dar.

1) Bei der Berechnung der ε-Werte wurde der NMR-spektroskopisch bestimmte Benzolgehalt der Kristalle berücksichtigt.

2) Aufgenommen auf Perkin-Elmer 257.

c) 3. Weg



15

$C_{29}H_{38}N_5OZnCl$
MG 573.46

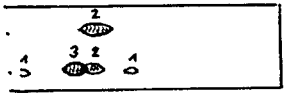
9

$C_{28}H_{35}N_4ZnCl$
MG 528.44

60 mg (0.105 mMol; Lsm. unkorr.) kristallines, DC-reines[2] Chlorozink(II)-cyanopraecorphin 15[1] wurden unter Argon mit 5 ml Sulfolan *) überschichtet und mit 1.66 ml Diazabicycloundecen *) versetzt. Es wurde im verschlossenen Kolben während 2 1/2 Stunden bei 80° unter Lichtausschluss gerührt. Die nun feuerrote Lösung wurde abgekühlt und zu 25 ml einer eiskalten 10 % Zinkchloridlösung *) in Methanol *) gegeben. Es entstand eine dunkelrote Lösung. Diese wurde in einen Scheidetrichter mit 200 ml Benzol/Hexan = 3/1 gegeben. In zwei weiteren Scheidetrichtern wurden je 200 ml desselben Gemisches und 5 ml Methanol (zur Vermeidung von Emulsionen) vorgelegt. Es wurde acht Mal mit je 170 ml 1/4 gesättigter Kochsalzlösung *) durch drei Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt, in Methylenchlorid *) wieder gelöst, nochmals filtriert, eingeengt und mit Benzol *) abgedampft. Der Rückstand wog nach 1 1/2 stündigem Trocknen bei RT am HV 61 mg. Er zeigte im UV (CH_2Cl_2) das langwelligste Maximum bei 558 nm und im DC vier Komponenten[2].

1) Hergestellt nach E. Götschi[29].

2) DC: Silicagel/1 % $Zn(ClO_4)_2$. 6 H_2O/1 % NaCl; Essigester



Edukt

Produkt

1: gelb
2: feuerrot
3: violettrot (11)

Zur Cyclisation wurde das rohe, descyanidierte Produkt in 1 ml Methylenchlorid *) mit 0.15 ml (0.87 mMol) Aethyl-diisopropylamin *) und bei 0° mit 1.3 ml (1.95 mMol) 1.5 M Triaethyloxoniumtetrafluoroborat-Lösung *) in Methylenchlorid *) versetzt und dann während 20 1/2 Stunden unter Stickstoff bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Anschliessend wurden bei 0° 0.4 ml Aethyl-diisopropylamin *) zugegeben und wurde bei dieser Temperatur während 2 1/2 Stunden weitergerührt. Die violettrote Lösung wurde mit Methylenchlorid verdünnt und zweimal gegen ca. 1 N Salzsäure *)/gesättigte Kochsalzlösung *) = 1/1 unter Zugabe von Eis und zweimal gegen gesättigte Kochsalzlösung *) ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen wurden vereinigt, durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer mit Benzol zur Trockne abgedampft, wieder in Methylenchlorid *) aufgenommen, durch Watte filtriert und eingeengt. Das dünnschichtchromatographisch nicht einheitliche Rohprodukt wog nach Trocknung bei RT am HV über Nacht 60 mg. Nach Chromatographie (Silicagel *)/1.5 % Hexaquozink(II)-perchlorat/1.5 % Natriumchlorid/5 % Wasser; 55 g; Stufensäule; an stationärer Phase adsorbiert aufgetragen; eluiert mit Essigester) und nochmaliger Chromatographie der Vor- und Nachlauf-Fraktionen wurde das in hochkonzentrierten, tiefroten Zonen eluierte Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 am Rotationsverdampfer völlig eingeengt, in Methylenchlorid (+ einige Tropfen Methanol) gelöst und unter Zugabe von Eis dreimal gegen gesättigte Kochsalzlösung *) ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchloridphasen wurden durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer eingeengt, mit Benzol *) nochmals zur Trockne abgedampft und über Nacht bei RT am HV getrocknet. Der im DC (Silicagel/1 % $Zn(ClO_4)_2$. 6 H_2O/1 % NaCl; Essigester; RF = 0.4) einheitliche, violettrote Rückstand wog 26.5 mg. Davon liessen sich aus Methylenchlorid *)/Benzol *)/Hexan *) 18.5 mg (33.5 %; Lsm. unkorr. 6 Stunden bei RT am HV getrocknet) Zink-corphin-chlorid 9 kristallisieren, das im DC (siehe oben) einheitlich war und nach UV-, IR- und NMR-Spektrum (vgl. nachstehend) mit dem nach 5→9 gewonnenen Komplex 9 übereinstimmte. Allerdings wiesen die Spektren auf die Anwesenheit geringer Mengen einer unbekannten Verunreinigung hin:

UV nm (ε)[1)2)]
C_2H_5OH

228 (11300), 254 - 258 (12500), 294 (34200, Schulter), 302 (44400), 343.5 (36300, Schulter), 353 (43600), 384 (6400, Schulter), 402 (4750), 462 (7550, Schulter), 517 (10700), und 546 (9400) (Doppelmaximum).

Obwohl die Bandenlagen (mit Ausnahme der Verschiebung der Lage des Maximums der sehr flachen Absorption im Sichtbaren von 531 nach 517 nm) mit denjenigen des Spektrums von reinem 9 praktisch übereinstimmen, liefert das UV die eindeutigste Evidenz für Verunreinigung: Das Verhältnis der optischen Dichte der Bande bei 353 nm zu derjenigen der Bande bei 302 nm und zu derjenigen der maximalen Absorption im Sichtbaren ist:
D(353)/D(302) = 0.98 anstatt 1.03 resp.
D(353)/D(517) = 4.08 anstatt 5.03.
Ausserdem ist der aus diesem Spektrum bestimmte ε-Wert bei 353 nm um ca. 10 % zu tief. Diese Abweichung geht deutlich über die Fehlergrenze hinaus.

1) Kristallisiertes, nicht umkristallisiertes Material.

2) Lösungsmittel-Gehalt zur Berechnung der ε-Werte nach NMR korrigiert.

IR cm^{-1} [1] $CHCl_3$ 5 %	2965 s, 2930 m, 2900 w, 2865 w, 1660 w, 1632 m, 1610 s, 1568 m, 1538 vs, 1463 m, 1443 w, 1425 m, 1408 m, 1385 m, 1367 m, 1351 s, 1330 w, 1314 m, 1301 s, 1291 s, 1275 m, 1259 s, 1148 m, 1124 vs, 998 w, 982 w, 957 w, 948 w, 917 w, 844 w, 606 w. Die Evidenz für Verunreinigung in diesem Spektrum liefern; sehr schwache, breite Banden bei 2450 und 1730 cm^{-1} und eine Verdoppelung des sehr schwachen Maximums um 1330 cm^{-1}.
NMR ppm[1] $CDCl_3$	1.34 (s, breit/24 H), 1.70 (s, H_2O?/ca. 2 H), 2.87 (s), 2.90 (s, verbreitert) (zusammen 6 H), 5.49 (s/2 H), 5.72 (s, verbreitert/1 H), 5.77 (s/1 H), 6.00 (s/1 H), 7.35 (s, Benzol/6 H). Das NMR-Spektrum weist auf eine nur sehr geringe Verunreinigung hin durch Signale bei (ppm): 1.93 (s/ca. 0.8 H), 2.74 (s, breit/ca. 0.5 H), 5.23 (m/0.2 H).
DC[1]	Silicagel/1 % $ZnCl_2$; Essigester; RF = 0.40

Nach längerem Stehen im Kühlschrank wurde die aus der IR-Aufnahme zurückgewonnene und abgedampfte Probe (ca. 4 mg) aus sehr wenig Methylenchlorid *)/ Benzol *)/Hexan *) einmal (verlustreich) umkristallisiert[2] und zwei Tage bei RT am HV getrocknet. Das anschliessend von diesem Material aufgenommene UV-Spektrum war in bester Uebereinstimmung mit demjenigen von analysenreinem 9:

UV nm (ε)[3]	227 (12300), 248 - 255 (12650), 263 (13200), 294 (38400, Schulter), 302 (48700), 343.5 (40400), 353.5 (49400), 485 (7000, Schulter), 410 (4600), 463 (6600, flache Schulter), 531 (9800) und 548 (9600) (breites Doppelmaximum).

Bemerkungen:

Der 3. Weg (über Chlorozink(II)-cyanopraecorphin 15) zum Chlorzink(II)-octamethylcorphin 9 ist zwar kürzer als der 2. Weg (über Nickel(II)-cyanopraecorphinperchlorat 13) und liefert auch die etwas höhere Ausbeute an 9, er ist aber experimentell wesentlich schwieriger. Wenn bei der HCN-Abspaltung aus 15 nicht sehr vorsichtig gearbeitet wird (Reinheitsgrad der Reagentien, Luftausschluss), sinkt die Ausbeute an 9 drastisch. Ausserdem bereitet die Abtrennung des gelblichen Vorlaufes und des uneinheitlichen, rötlichen Nachlaufes bei der Chromatographie von nach dem 3. Weg hergestelltem 9 mehr Mühe als bei der Chromatographie von aus 5 oder aus 14 hergestelltem Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9. Deshalb wurde auch an einer sehr grossen Menge stationärer Phase chromatographiert.

---

1) Kristallisiertes, nicht umkristallisiertes Material.

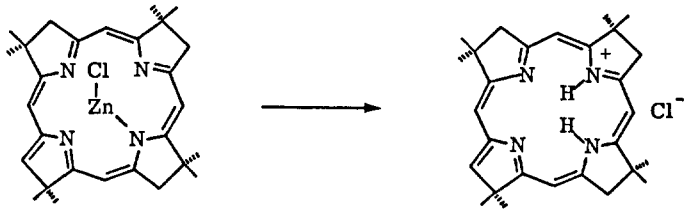
2) Die Kristallisation von so kleinen Mengen von 9 hatte immer Mühe bereitet.

3) Lösungsmittel-Korrektur: 0.66 Mol Benzol.

Das Edukt 15 war erstmalig von S. Farooq[46], ausgehend von Palladium(II)-praecorphin-perchlorat 5, rein dargestellt und von B. Hardegger[30] charakterisiert worden. Später ist die Verbindung von E. Götschi[29] auf dem hier benützten, neuen Weg dargestellt worden.

3. Darstellung von metallfreien Octamethylcorphinium - Salzen

Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 wird nach Behandlung bei Bedingungen, unter welchen Zinkcorrin völlig ins metallfreie Corrin übergeführt wird[31], praktisch unverändert zurückgewonnen. In konzentrierter Salzsäure wird es dagegen sehr rasch dekomplexiert (vgl. Versuch 9 → 16a).



9

$C_{28}H_{35}N_4ZnCl$
MG 528.44

16a

$C_{28}H_{37}N_4Cl$
MG 465.09

87 mg (0.165 mMol; Lsm. unkorr.) Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 wurden fein zerrieben und in 50 ml konzentrierter wässriger Salzsäure *) aufgeschlämmt. Es wurde bei RT im mit Stickstoffballon versehenen und mit Alu-Folie verdunkelten Kolben gerührt. Nach 3/4 Stunden war eine homogene, tiefrote Lösung entstanden. Diese wurde nach einer weiteren 1/4 Stunde in einen Scheidetrichter gegossen, der 200 ml Methylenchlorid, 200 ml gesättigte Kochsalzlösung *) und viel Eis enthielt. Es wurde ausgeschüttelt und noch zweimal mit Methylenchlorid nachgewaschen. Die organischen Phasen wurden ein weiteres Mal gegen ca. 150 ml gesättigte Kochsalzlösung, der 1 ml 1 N Salzsäure *) zugesetzt worden war, ausgeschüttelt, durch Watte filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde wieder in Methylenchlorid aufgenommen, durch Watte filtriert und am Rotationsverdampfer und zuletzt im schwachen Stickstoffstrom (Spritzen!) völlig eingeengt. Das tiefrote feste Rohprodukt wurde bei RT am HV 1/2 Stunde getrocknet und wog 89 mg. Es wurde wie folgt umkristallisiert: gelöst in ca. 2 ml Chloroform *), Hexan *) zugegeben bis zur flockigen Ausfällung

(ca. 0.5 ml), mit ca. 0.3 ml Methylenchlorid *) gerade wieder gelöst und am Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die Ausbeute an kristallinem Octamethylcorphinium-chlorid 16a betrug 66 mg (72 %[1]); eine Stunde bei RT am HV getrocknet); aus der Mutterlauge liessen sich weitere 7 mg (8 %; 3 Stunden bei RT am HV getrocknet) kristallines 16a gewinnen. IR-, UV-Spektrum und DC (Silicagel; Methylenchlorid/Methanol = 10/1) dieser beiden kristallinen Fraktionen waren mit denjenigen des Analysenmaterials praktisch identisch. Nach weiterer zweimaliger Umkristallisation des Hauptkristallisates und Trocknung während vier Tagen bei RT am HV wurden von diesem Material NMR-Spektren aufgenommen und der Smp. und der C-, H-, N-Gehalt bestimmt.

Bemerkungen:

Es ist sehr schwierig, das Hydrochlorid 16a zu kristallisieren, und es empfiehlt sich deshalb, das nachfolgend beschriebene Hydrobromid 16b darzustellen. Es gelang nicht, 16a aus anderen als den oben angegebenen Lösungsmitteln zu kristallisieren. Dabei wurden von den Kristallen wechselnde Mengen Chloroform zurückgehalten.

Schon beim Abdampfen mit Benzol wird Octamethylcorphinium-chlorid 16a z.T. deprotoniert. Dabei entsteht ein gelber, in allen Lösungsmitteln schwerlöslicher Rückstand.

Ausschütteln einer Methylenchlorid-Lösung von 16a unter Argon gegen Kaliumbicarbonat lieferte den gelben, neutralen Liganden[2], der beim Einengen der Lösung als schwerlöslicher, amorph erstarrter Niederschlag anfiel, ebenso Behandlung einer Chloroform-Lösung von 16a mit wasserfreiem Kaliumcarbonat *) oder mit Diisopropylamino-polystyrol *) unter Stickstoff. Ein in der UV-Zelle durchgeführter Versuch ergab folgendes Resulat: Zu 3 ml einer Lösung des Hydrochlorids 16a in Methanol *) wurde 1 Tropfen ca. 1 N Natriummethanolat-Lösung gegeben. Dann wurde sofort das UV-Spektrum (des neutralen Liganden) gemessen. Nach 7 1/2 Minuten wurde das Spektrum wieder gemessen. Die Konzentration war um ca. 30 % gefallen. Nach weiteren 7 1/2 Minuten war die Konzentration um ca. 50 % gefallen. Zugabe von 1 Tropfen Trifluoressigsäure lieferte sofort wieder das unveränderte Edukt-Spektrum.

Wegen der ausgeprägten Schwerlöslichkeit in allen untersuchten Lösungsmitteln wurde auf eine Charakterisierung des metallfreien, neutralen Corphins verzichtet.

---

1) Lsm. Gehalt der Kristalle wie folgt korrigiert: Edukt: 0.5 Mol C_5H_6
Produkt: 1.0 Mol $CHCl_3$

2) Im UV mit dem angegebenen Spektrum von 16b in basischer Lösung übereinstimmend.

Octamethylcorphinium-chlorid 16a

$C_{28}H_{37}N_4Cl$[1]	ber.	C 49.52 %	H 5.40 %	N 7.64 %	
+ 2.25 Mol $CHCl_3$	gef.	49.51	5.48	7.84	
Kontrollanalyse:					
$C_{28}H_{37}N_4Cl$[1) 2)]	ber.	C 60.63 %	H 6.67 %	N 9.80 %	Cl 22.90 %
+ 0.9 Mol $CHCl_3$	gef.	60.49	6.66	9.84	13.35[3)]

Smp. 181 - 184° (unter Vakuum eingeschmolzen)

pK_{MCS} *) 2) 7.69 (titriert mit 0.1 N Tetramethylammoniumhydroxid)
Aequivalentgewicht: ber. 572.5[1)]
gef. 582

Die Hintritation ergab eine normale, gut auswertbare Titrationskurve einer einbasigen Säure. Bei der Rücktitration mit 0.1 N HCl erfolgte sofortiger Abfall des pH-Wertes von ca. 11 auf ca. 3.5. Dies weist darauf hin, dass sich der deprotonierte Ligand der Rücktitration (vermutlich durch Prezipitation) entzog.

UV nm (ε)[1) 2)] 229 (13450, Schulter), 244 (16650), 251 (16900), 263 (15800), 295.5 (40500), 323 (35850, Schulter), 331 (37100), 346.5 (33400), 380 (8000, flach), 404.5 (6600), ca. 503 (11800, sehr flache Schulter), 530 (13700) (vgl. Bemerkungen beim UV-Spektrum des Hydrobromids 16b

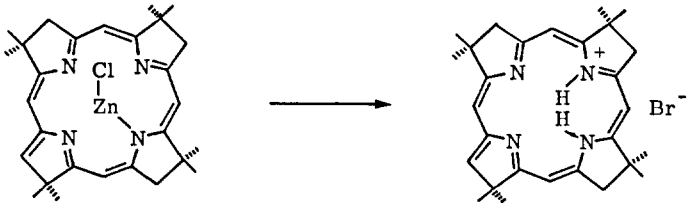
IR cm^{-1} 2)
$CHCl_3$ 2.5 % u.a. 3330 w und 3300 w (breit), 2965 m, 2930 m, 2450 w (breit), 1667 m, 1641 m, 1618 vs, 1567 m, 1502 s, 1373 m, 1337 s, 1320 m, 1309 m, 1295 m, 1281 m, 1248 m, 1195 m, 1141 m, 1111 s (breit) (Spektrum sehr ähnlich jenem von 16b

NMR ppm[4)]
$CDCl_3$ 1.38, 1.47, 1.485, 1.50 (4s, je 2 CH_3/24 H), 3.06 (s/2 H), 3.17, (s/2 H), 3.27 (s/2 H), 5.87 (s/1 H), 5.92 (s/1 H), 6.08 (s/1 H), 6.28 (s, breiter/2 H), 10.14 (s, breit/2 H); ferner: 1.62 (s, breit, H_2O/ca. 1.4 H).
Der $CHCl_3$ - Gehalt (2.25 Mol) wurde bestimmt durch Vergleich der Integration des $CHCl_3$ - Signale der Lösung und des reinen Lösungsmittels (bei gleicher apparativer Einstellung).

NMR ppm[4) 5)]
CD_2Cl_2 1.34 (s, 2 CH_3), 1.41 (s, 2 CH_3), 1.43 (s, 4 CH_3) (zusammen 24 H), 3.02 (s, CH_2/2 H), 3.12 (s, CH_2/2 H), 3.18 (s, CH_2/2 H), 5.82 (s/1 H), 5.95 (s/1 H), 5.97 (s/1 H), 6.16 (s, verbreitert/1 H), 6.26 (s/1 H); ferner schwache Schuh-Signale von 1.20 bis 1.60, 1.74 (s, breit, H_2O? ca. 1.5 H), 7.33 (s, $CHCl_3$/0.9 H)

1) Korrigiert entsprechend dem NMR-spektroskopisch bestimmten Lösungsmittelgehalt.
2) Gemessen mit zweimal aus Chloroform/Hexan umkristallisiertem und 50 Stunden bei RT getrocknetem Material aus einem Vorversuch.
3) Kontrollanalyse mit gleichem Material: Cl 18.79 %.
4) Der angegebene Lösungsmittelgehalt ist für die berechneten Analysenwerte korrigiert.
5) Gemessen mit Material aus einem Vorversuch (vgl. Kontrollanalyse).

MS m/e [1]	u.a. 429 (12.5 %, 10.5 %), 428 (33.5 %, 33.5 %, M^+ - HCl), 414 (28.5 %), 413 (100 %, M^+ - HCl - CH_3), 399 (34 %), 398 (83 %, M^+ - HCl - $2CH_3$), 383 (37 %), 368 (9 %), 353 (26 %)
DC	(Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 9.1) RF = 0.22



9
$C_{28}H_{35}N_4ZnCl$
MG 528.44

16b
$C_{28}H_{37}N_4Br$
MG 509.55

80 mg (0.141 mMol[3]) kristallines, DC-reines Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 wurden mit 50 ml konzentrierter wässriger Salzsäure*) aufgeschlämmt und während 1 1/2 Stunden bei RT unter Stickstoff im mit Alu-Folie umwickelten Kolben gerührt. Die bei der Zugabe gelbe Lösung wurde rasch rot. Nach ca. 1 1/4 Stunden war eine homogene Lösung entstanden. Diese wurde in einen Scheidetrichter mit 150 ml Eiswasser und 150 ml Methylenchlorid gegeben und ausgeschüttelt. Anschliessend wurde dreimal gegen je 150 ml gesättigte Kaliumbromid-Lösung*)

---

1) Gemessen mit Material aus einem Vorversuch (vgl. Kontrollanalyse).

2) Piks mit m/e < 88 haben z.T. Intensitäten > 100 %. Für das Molekularion sind die berechneten Intensitäten unterstrichen angegeben.

3) Lsm. Korrektur 0.5 Mol C_6H_6, entsprechend dem früher hergestellten, analysenreinen 9.

und einmal gegen 150 ml Wasser, dem 1 ml konzentrierte (ca. 55 %), wässrige Bromwasserstoffsäure zugegeben worden war, ausgeschüttelt (jeweils unter Zugabe von Eis). Es wurde zweimal mit Methylenchlorid nachgewaschen. Die drei Methylenchlorid-Phasen (knapp 450 ml) wurden durch Watte filtriert und auf 450.0 ml ergänzt. Zur UV-Kontrolle wurden aus dieser Lösung mit der Spritze 200 µl herausgenommen und auf 2.7 ml verdünnt. Es berechnete sich eine spektroskopische Ausbeute von ca. 75 %. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, es wurde trockenes Benzol *) zugegeben und wieder völlig abgedampft. Dann wurde wieder in Methylenchlorid *) aufgenommen, durch Watte filtriert und am Rotationsverdampfer vorsichtig (Spritzen!) eingeengt. Die letzten Lösungsmittelreste wurden im schwachen Stickstoffstrom abgeblasen. Anschliessend wurde bei RT am HV getrocknet. Es resultierten 69 mg fester, roter Rückstand, der wie folgt kristallisiert wurde: Lösen in 20 Tropfen Methylenchlorid *), 30 Tropfen Benzol *) zugeben, Stehenlassen bei RT und anschliessend über Nacht im Kühlschrank. Die Mutterlauge wurde abpipettiert, die Kristalle wurden mit Benzol *) gewaschen und darauf zuerst im Stickstoffstrom und dann bei RT am HV während drei Stunden getrocknet. Die Ausbeute an kristallinem Octamethylcorphinium-bromid 16b betrug 49 mg (68 %)); aus der Mutterlauge kristallisierten weitere 7.5 mg (10.5 %)) prakt. DC-reines 16 b. Das erste Kristallisat stimmte im IR- und UV-Spektrum und im DC (Silicagel; Methylenchlorid/Methanol = 10/1) mit dem zur Charakterisierung gebrachten, weitere dreimal umkristallisierten und drei Tage bei RT am HV und noch drei Tage bei RT am HV über Phosphorpentoxid getrockneten Material gut überein.

Octamethylcorphinium-bromid 16b[1]:

$C_{28}H_{37}N_4Br$[2]	ber.	C 66.00 %	H 7.34 %	N 11.00 %	Br 15.68 %
	gef.	66.06	7.32	10.87	15.64
Smp.	234° (unter Vakuum eingeschmolzen) Beim weiteren Erhitzen heftige Zersetzung (ca. 236°).				
pK_{MCS} *)	7.30 (titriert mit 0.1 N Tetramethylammoniumhydroxid)				
	Aequivalentgewicht: ber. 509 gef. 513				

Die Hintitration ergab eine normale, gut auswertbare Titrationskurve einer einbasigen Säure. Bei der Rücktitration mit 0.1 N HCl, die langsamer durchgeführt wurde als früher im Falle des Hydrochlorids 16a, erfolgte praktisch sofortiger Abfall des pH-Wertes von ca. 11 auf ca. 5. Eine sehr schwache Abflachung der Titrationskurve zwischen pH 10 und 9 täuscht das Existenzgebiet einer Base vom Aequivalentgewicht ≈5000 vor. Wie schon bei der Titration des Hydrochlorids 16a festgestellt, scheint sich der deprotonierte freie Ligand der Rücktritration (vermutlich durch Prezipitation) zu entziehen.

---

1) UV- und NMR-Spektrum in Trifluoressigsäure sind auf Seite 118 resp. 124 angegeben.

2) Eine korrekte Analyse wurde erst erhalten, als 24 Stunden über Phosphorpentoxid getrocknet und im Schweinchen eingewogen wurde.

UV nm (ε) C_2H_5OH	228.5 (13950, Schulter), 248.5 (17900), 264 (16050, Schulter), 296 (41050), 321.5 (37450), 331 (37950), 347 (34100), 380.5 (7750, Schulter), 407 (7300), 452.5 (8300, flache Schulter), ca. 507 (12100, sehr flache Schulter), 530.5 (13800) Zugabe von 1 Tropfen CF_3COOH zu 25 ml dieser Lösung hatte zwar praktisch keine Veränderung der Bandenlagen wohl aber eine deutliche Erhöhung der ε-Werte zur Folge (16b wird in Aethanol möglicherweise partiell deprotoniert).
UV nm (ε) C_2H_5OH + 1 Tropfen CF_3COOH pro 25 ml	295.5 (46150), 321 (39000, schwache Schulter), 332 (42000), 346.5 (38500), 381 (7050), 404.5 (4550), 530 (16500) (vgl. Fig. 19) Nach Zugabe eines weiteren Tropfen Säure keine Veränderung.
UV nm (ε) CH_3COOH	294.5 (43400), 321 (36800, schwache Schulter), 332 (39600), 346 (35900), 378 (8150), 403 (4350), 506 (13000, schwache Schulter), 530 (15000) Entspricht im Charakter dem Spektrum in Aethanol.
UV nm (ε) $CHCl_3$	296.5 (44200), 321.5 (37100, sehr flache Schulter), 334 (40400), 348.5 (37900), 380 (8100, Schulter), 406 (5400), ca. 508 (13100, sehr schwache Schulter), 532 (15300) (vgl. Fig. 20) Zugabe eines Tropfens CF_3COOH zu 10 ml dieser Lösung hatte keine Veränderung des Spektrums zur Folge. Die Struktur des Spektrums in $CHCl_3$ und in C_2H_5OH (+ 1 Tropfen Säure) ist gleich; allerdings ist das in $CHCl_3$ aufgenommene Spektrum gegenüber dem in C_2H_5OH aufgenommenen schwach bathochrom verschoben. Zugabe von 2 Tropfen $N(C_2H_5)$ $(i\text{-}C_3H_7)_2$ zu 10 ml der obigen $CHCl_3$-UV-Lösung führte zum nachstehend angegebenen Spektrum des deprotonierten freien Corphin-Liganden[1]:
UV nm (ε) $CHCl_3$ + 2 Tropfen $N(C_2H_5)$ $(i\text{-}C_3H_7)_2$ pro 25 ml	312 (26700, Schulter), 322 (29500), 349 (13200, Schulter), 426 (23000), 440 (21900, flache Schulter), 466 (14500, Schulter), 499 (4900, Schulter) (vgl. Fig. 20)

Die drastische Veränderung des Spektrums des freien Liganden gegenüber demjenigen des Hydrobromids 16b kann als Hinweis auf eine zusätzliche Enaminisierung gewertet werden.

---

1) Auch Zugabe von 1 Tropfen 1 N NaOH zu 25 ml UV-Lösung von 16b in C_2H_5OH führte zum Spektrum des deprotonierten freien Liganden. Dabei beobachtete man allerdings innerhalb kurzer Zeit eine starke Abnahme der ε-Werte, vermutlich zurückzuführen auf Prezipitation der Substanz.

IR cm^{-1}	3690 w (breit, H_2O?), 3300 w (breit), 2965 s, 2930 s,
$CHCl_3$ 1.5 %	2445 w (breit), 1666 s, 1644 m, 1616 vs, 1565 s, 1502 s, 1462 m, 1442 m, 1420 m, 1390 m, 1373 s, 1336 s, 1320 s, 1296 s, 1281 m, 1170 m, 1140 m, 1110 s, 972 m, 950 m, 927 w, 842 w, 657 m (vgl. Fig. 21)
NMR ppm[1] $CDCl_3$	1.37, 1.47, 1.48, 1.50 (4s, je 2 CH_3/24 H), um 1.8 (s, breit, H_2O/1.7 H), 3.06, 3.17, 3.27 (3s, je 1 CH_2/6 H), 5.86, 5.90, 6.10, 6.24, 6.29 (5 s je 1 H), 10.09 (s, breit/1.6 H) (vgl. Fig. 22)
MS m/e[2] 330°	430 (9.7 %), 429 (20 %), 428 (55 %, M^+ - HBr), 416 (6.5 %), 415 (24 %), 414 (44 %), 413 (100 %, M^+ - HBr - CH_3), 400 (5 %), 399 (20.5 %), 398 (52.5 %, M^+ - HBr - C_2H_6), 384 (7.3 %), 383 (23 %, M^+ - HBr - CH_3 - C_2H_6), 367 (5.7 %), 353 (11 %, M^+ - CH_3 - $2C_2H_6$), 214 (8.5 %, M^{2+} - HBr), 199 (8 %, M^{2+} - Hbr - C_2H_6), 184 (6.5 %, M^{2+} - HBr - $2C_2H_6$)
DC	(Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 9/1) RF , 0.29

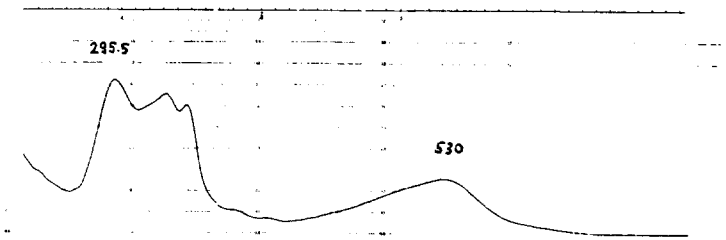


Fig. 19

1) Die Probe wurde vor der Aufnahme mit CHCl3 abgedampft; dabei verschwindet das bei 7.34 ppm sichtbare Signal einer Spur Benzol.

2) Es sind alle Piks mit m/e > 5 % angeführt.

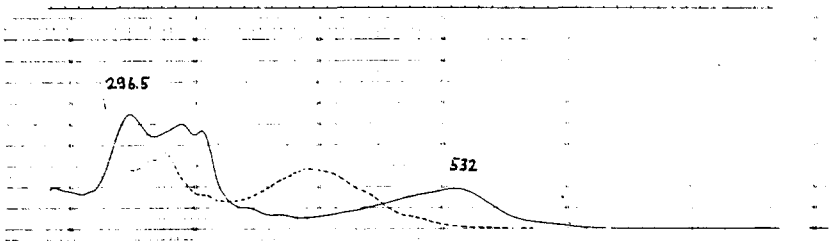


Fig. 20

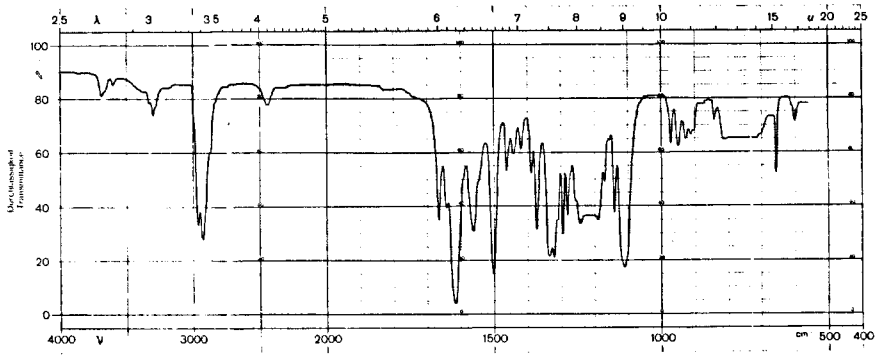


Fig. 21

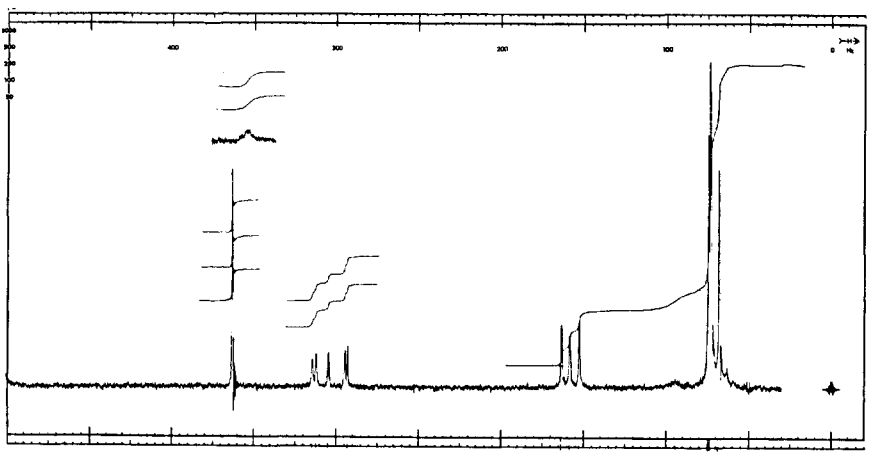
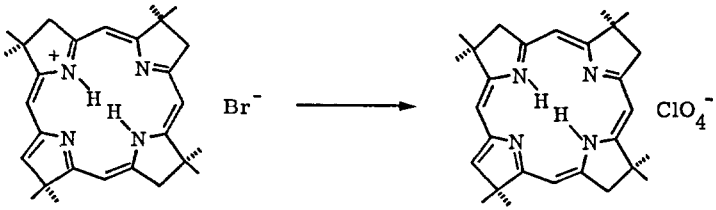


Fig. 22



16b

$C_{28}H_{37}N_4Br$
MG 509.55

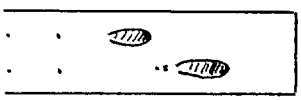
16c

$C_{28}H_{37}N_4ClO_4$
MG 529.09

60 mg (0.118 mMol) umkristallisiertes Octamethylcorphinium-bromid 16b wurden in 80 ml Methylenchlorid gelöst, zweimal gegen 7 % Perchlorsäure *)/10 % Natriumperchloratlösung *) = 1/1, dreimal gegen 10 % Natriumperchloratlösung *) und einmal gegen Wasser, dem ein Tropfen 7 % Perchlorsäure *) zugesetzt worden war, unter Zugabe von Eis ausgeschüttelt (je ca. 100 ml wässrige Phase). Die wässrigen Phasen wurden noch zweimal mit Methylenchlorid extrahiert, die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert, vereinigt, mit Benzol *) versetzt und am Rotationsverdampfer zur Trockne abgedampft. Der braunviolette Rückstand wurde in Methylenchlorid *) wieder gelöst (es entstand wieder eine tiefrote Lösung) und nochmals filtriert; das DC dieser Lösung zeigte praktisch einheitliches 16c [1]. Kristallisation aus Methylenchlorid *)/Benzol *)/Hexan *) und Trocknung während zwei Stunden bei RT am HV lieferte 50 mg (80 %) grosse, tiefrote, im DC (vgl. [1]) einheitliche Kristalle von Octamethylcorphinium-perchlorat 16c. Aus der Mutterlauge liessen sich weitere, im DC (vgl. [1]) praktisch einheitliche 6 mg (9.5 %) kristallines 16c gewinnen. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurde das erste Kristallisat, in welchem aufgrund des DC kein Bromid mehr nachweisbar war, einmal aus Methylenchlorid *)/Benzol *)/Hexan *) umkristallisiert und zwei Tage bei RT am HV getrocknet.

---

1) DC: Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 10/1



Edukt 16b
Rohprodukt 16c

Octamethylcorphinium-perchlorat 16c [1]:

Smp.	220 - 222° (unter Vakuum eingeschmolzen)
pK_{MCS} *)[2]	7.15 (titriert mit 0.1 N Tetramethylammoniumhydroxid) Aequivalentgewicht: ber. 529 gef. 534
UV nm (ε) C_2H_5OH	227 (12800), 246.5 (15500), 255.5 (15950), 264 (15500), 295.5 (42000), 322 (38500, Schulter), 330.5 (39400), 346.5 (35400), 380.5 (7700, Schulter), 405 (6850), 454 (8000, flache Schulter) 508 (12400, flache Schulter), 530.5 (14000)
	16c wird in Aethanol möglicherweise partiell deprotoniert. Zugabe von 1 Tropfen CF_3COOH zu 25 ml dieser Lösung hatte zwar praktisch keine Veränderung der Bandenlagen, wohl aber eine deutliche Erhöhung der ε-Werte zur Folge.
UV nm (ε) C_2H_5OH + 2 Tropfen CF_3COOH pro 25 ml	295 (46800), 320 (39400, schwache Schulter), 331.5 (42300), 347 (38400), 379 (7100), 404 (4600), 530 (16100) (dieses Spektrum ist bezüglich Bandenlagen und Intensitäten praktisch identisch mit dem in Fig. 19 abgebildeten Spektrum des Bromids 16b)
IR cm^{-1} CH_2Cl_2 [3]	3680 w (Spur H_2O?), 3300 w (mit Schultern bei 3330 und 3280) 3060 w, 2970 m, 2930 w, 2870 w, 1669 m, 1645 m, 1618 vs, 1566 s, 1504 s, 1465 m, 1441 w, 1420 w, 1390 m, 1385 m, 1337 s, 1322 s, 1297 m, 1198 s, 1172 m, 1141 m, 1096 vs (breit), 974 w, 950 w, 930 w, 915 w, 846 w, 814 w, 786 w, 625 m
NMR ppm CD_2Cl_2 [3]	1.37 (2 CH_3), 1.44 (2 CH_3), 1.46 (4 CH_3) (3s/ zusammen 24 H), 3.02 (s, CH_2/2 H), 3.10 (s, durch allylische Kopplung schwach verbreitert, CH_2/2 H), 3.17 (s, CH_2/2 H), 5.80 (s/1 H), 5.91 (s/1 H), 5.94 (s/1 H), 6.09 (s, verbreitert/1 H), 6.25 (s/1 H), 10.08 (s, breit/2 H)
DC	(Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 9/1) RF = 0.45

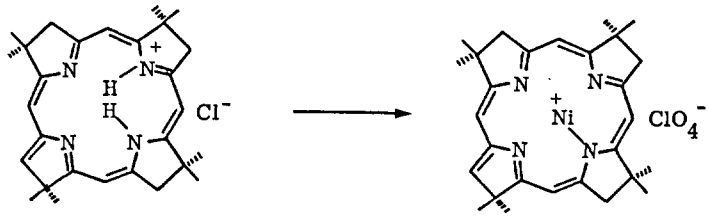
1) UV/VIS- und NMR-Spektren in CF_3COOH resp. in CF_3COOH + H_2SO_4 sind auf Seite 118 resp. 124 angegeben.

2) Aufgenommen mit aus der NMR-Lösung zurückgewonnener, aus Methylenchlorid/Benzol/Hexan wieder kristallisierter und 12 Stunden bei RT am HV getrockneter Substanz. - Wie bei 16a und 16b ist die Rücktitration mit HCl nicht auswertbar (vgl. die anschliessend an jene Messungen angeführte Diskussion).

3) 16c ist in $CHCl_3$ nur wenig löslich.

Die metallfreien Octamethylcorphinium-Salze 16a, 16b und 16c zeigen gegenüber dem Chlorozink(II)-octamethylcorphin im UV/VIS-Spektrum in saurer, neutraler und basischer Lösung augenfällige Unterschiede; im IR-Spektrum treten um 3300 cm^{-1} und um 2450 cm^{-1} [1] von Amin- resp. Immonium-Streckschwingungen herrührende Banden auf; im NMR-Spektrum erscheinen die NH-Protonen als breites Singulett um 10.1 ppm. Gegenseitig unterscheiden sich 16a, 16b und 16c vor allem durch die RF-Werte im DC. Charakteristisch ist die Perchlorat-Absorption bei 1096 cm^{-1} im IR-Spektrum von 16c.

4. Einbau von Metallionen in 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphinium-chlorid



16a

$C_{28}H_{37}N_4Cl$
MG 465.09

17

$C_{28}H_{35}N_4NiClO$
MG 585.78

36 mg (0.0775 mMol; Lsm. unkorr.) Octamethylcorphinium-chlorid 16a wurden in 20 ml Acetonitril *) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 200 mg (1.13 mMol) Nickelacetat *) gegeben. Es wurde 1 1/2 Stunden am Rückfluss gekocht. Die braune Aufschlämmung wurde mit 100 ml Methylenchlorid in einen Scheidetrichter mit 70 ml 10 % Natriumperchlorat-Lösung *) und etwas Eis gegeben und ausgeschüttelt. Es wurde noch zweimal gegen je 70 ml Natriumperchlorat-Lösung *) ausgeschüttelt und zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid nachgewaschen. Die wässrigen Phasen blieben schwach gelb gefärbt. Die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und über Nacht bei RT am HV getrocknet. Sie wurden wieder in Methylenchlorid gelöst, wie oben dreimal gegen Natriumperchlorat-Lösung ausgeschüttelt und durch Watte filtriert. UV-Spektrum und DC dieser Lösung stimmten mit denjenigen von

1) Im IR-Spektrum von 16c fehlt die Bande um 2450 cm^{-1}.

kritstallinem Material gut überein. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand mit Benzol *) versetzt, zur Trockne eingeengt, wieder in Methylenchlorid *) gelöst, filtriert, am Rotationsverdampfer eingeengt und während vier Stunden bei RT am HV getrocknet. Das braunorange, glasig erstarrte Rohprodukt wog 33 mg und wurde wie folgt kristallisiert: angelöst mit 5 Tropfen Methylenchlorid *), nach kurzer Zeit setzte spontane Kristallisation ein, die durch Zugabe von 13 Tropfen Essigester *) und Stehenlassen bei RT während 5 Stunden vervollständigt wurde. Die Mutterlauge wurde abpipettiert, die Kristalle wurden mit Essigester *) gewaschen und im Stickstoffstrom und anschliessend bei RT am HV über Nacht getrocknet. Die Ausbeute war 29 mg (64 %; Lsm. unkorr.) Nickel(II)-octamethylcorphin-perchlorat 17. Dessen DC, UV- und IR-Spektrum waren mit denjenigen von analysenreinem Material praktisch identisch. Zur Charakterisierung gelangte dreimal aus Methylenchlorid *)/Essigester *) umkristallisiertes und drei Tage bei RT am HV getrocknetes Material.

Bemerkung:

Ueberraschenderweise gelang in orientierenden Versuchen[1] die direkte Cyclisierung von Nickel(II)-octamethylpraecorphin-perchlorat 14 zu Nickel(II)-octamethylcorphin-perchlorat 17 durch intramolekulare Iminoester - Enamin - Kondensation weder unter den zu 5→6a (vgl. Seite 77 noch unter den zu 11→9 (vgl. Seite 78) analogen Reaktionsbedingungen. Es entstand ein Produkt, dessen UV weder mit demjenigen des Edukts 14 noch mit demjenigen des Nickel-Komplexes 17 übereinstimmte.

Nickel(II)-octamethylcorphin-perchlorat 17[2]:

$C_{28}H_{35}N_4NiClO_4$[3]	ber. C 51.93 % H 5.56 % N 8.36 %
+ 1.0 Mol CH_2Cl_2	gef. 51.82 5.54 8.49
Smp.	158° (unter Vakuum eingeschmolzen)
UV nm (ε)[4] C_2H_5OH	226 (15400), 254 (12400), 268 (12300), 298 (34000), 343 (36700, schwache Schulter), 352 (43000), 405 (4400, sehr flaches Maximum), 466 (7250, sehr flache Schulter), 494 (8000, flaches Maximum), 531 (8100, sehr flaches Maximum), 552 (8250, flaches Maximum). Weder Zugabe von einem Tropfen CF_3COOH zu 10 ml dieser UV-Lösung noch anschliessende Zugabe von zwei Tropfen $N(C_2H_5)_3$ zu 3 ml der so erhaltenen, sauren Lösung hatte eine Veränderung des Spektrums zur Folge.

1) Versuche von S. Farooq[46].

2) UV- und NMR-Spektrum in CF_3COOH sind auf Seite 118 resp. 124 angegeben.

3) CH_2Cl_2 - Gehalt der Kristalle nach NMR ca. 0.9 Mol.

4) CH_2Cl_2 - Gehalt entsprechend der Analyse korrigiert.

UV nm (ε)[1] CH_3OH	227 (1350), 254 (12500), 268 (12500), 297.5 (36700), 340.5 (37150, Schulter), 352 (46500), 461 (7125, sehr flache Schulter), 495 (8125, flach), 537 (9100, sehr flache Schulter), 553 (9425) (vgl. Fig. 23; siehe auch die untenstehende Diskussion)
UV nm (ε)[1] $CHCl_3$	266.5 (15450), 288.5 (20400), 334.5 (20200, Schulter), 347.5 (29550), 372.5 (10000, Schulter), 479.5 (10450) (vgl. Fig. 24)
IR cm^{-1}	u.a. 1625 s, 1598 w, 1550 s, 1510 s, 1306 s, 1265 m, 1146 m, 1118 vs, 1090 vs (breit) (vgl. Fig. 25)
NMR ppm[2] $CDCl_3$	1.28 (s, 2 CH_3), 1.36 (s, 4 CH_3), 1.40 (s, 2 CH_3) (zusammen 24 H), 1.69 (s, H_2O/ca. 2 H), 2.98 (s/2 H), 3.04 (s, verbreitert/2 H), 3.13 (s/2 H), 5.32 (s, CH_2Cl_2/1.7 H), 5.99 (s/1 H), 6.12 (s/1 H), 6.18 (s/1 H), 6.34 (s/1 H), 6.38 (s, verbreitert/1 H) (vgl. Fig. 26)

Die Probe aus obigem NMR wurde abgedampft, kurz bei RT am HV getrocknet, in CD_3OD gelöst und wieder zur NMR-spektroskopischen Untersuchung gebracht:

NMR ppm[2] CD_3OD	um 6.64 (breites s), um 7.12, 7.22 und 7.39 (3 breite s) (Integralverhältnis 1:3); ferner: 3.41 (s, breit, CHD_2OD), 4.77 (s, breit, CD_3OH), 7.88 (s, $CHCl_3$); Offset leer bis + 500 und bis - 400 Hz. (vgl. Fig. 27; siehe auch die untenstehende Diskussion)

Abdampfen der CD_3OD - NMR - Lösung, kurzes Trocknen bei RT am HV, Lösen in $CDCl_3$ und erneute NMR-Aufnahme lieferte wieder das ursprüngliche, eindeutig interpretierbare Spektrum, wie es in Fig. 26 abgebildet ist.

MS m/e[3] 250°	500 (15.6 %), 499 (10 %), 498 (24 %, M^+ - $HClO_4$ - 2H + O/Ni^{58}) 487 (13.5 %), 486 (26 %), 485 (33 %), 484 (52 %, M^+ - $HClO_4$/Ni^{58}), 483 (27 %), 482 (31 %), 481 (10.5 %), 480 (23 %), 479 (10 %), 478 (23 %), 473 (14 %), 472 (23 %), 471 (55 %), 470 (54 %), 469 (100 %, M^+ - $HClO_4$- CH_3/Ni^{58}), 468 (51 %), 467 (22.5 %), 466 (41 %), 465 (18.5 %), 464 (39 %), 457 (18 %), 456 (29 %), 455 (33 %), 454 (70 %, M^+ - $HClO_4$- 2CH_3/Ni^{58}), 453 (27 %), 452 (33 %), 451 (22 %), 450 (31 %), 449 (11 %), 441 (16 %), 440 (17 %), 439 (28 %, M^+ - $HClO_4$ - 3CH_3/Ni^{58}), 438 (26 %), 437 (20 %), 436 (24 %), 435 (15 %), 426 (11 %), 425 (16 %), 424 (23 %, M^+ - $HClO_4$ - 4CH_3/Ni^{58}), 423 (20 %), 422 (19 %), 421 (13 %), 411 (10 %), 410 (13 %), 409 (21 %, M^+ - $HClO_4$ - 5 CH_3/Ni^{58}), 408 (20 %), 407 (12 %), 395 (11 %), 394 (15 %, M^+ - $HClO_4$ - 6 CH_3/Ni^{58}), 242 (15 %, M^{2+}- $HClO_4$), 234 (13 %),

1) CH_2Cl_2 - Gehalt entsprechend der Analyse korrigiert.

2) In CD_3OD liegt 17 als paramagnetischer Komplex vor.

3) Bis m/e = 196 sind alle Piks >10 % angeführt. M^+ - $HClO_4$ und Fragmente davon sind scheinbar von Fragmenten oxidierter resp. dehydrierter Produkte überlagert.

228 (10.5 %), 227 (21 %), 226 (12 %), 220 (11 %), $219\frac{1}{2}$ (10 %), 219 (21 %), 218 (13 %), 213 (12 %), $212\frac{1}{2}$ (13 %), 212 (25 %), $211\frac{1}{2}$ (13 %), 211 (19 %), $210\frac{1}{2}$ (12 %), 210 (13 %), 205 (19 %), $204\frac{1}{2}$ (19 %), 204 (26 %), $203\frac{1}{2}$ (16 %), 203 (14 %), 198 (11 %), $197\frac{1}{2}$ (13 %), 197 (23 %), $196\frac{1}{2}$ (14 %)

DC — Silicagel; Methylenchlorid/Methanol = 10/1; RF = 0.45

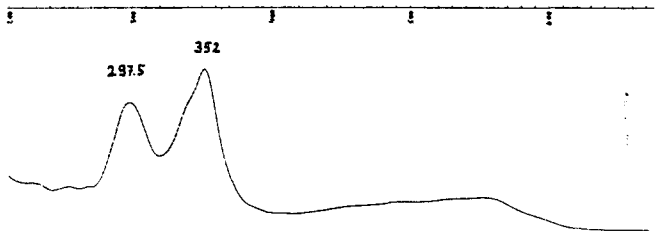


Fig. 23

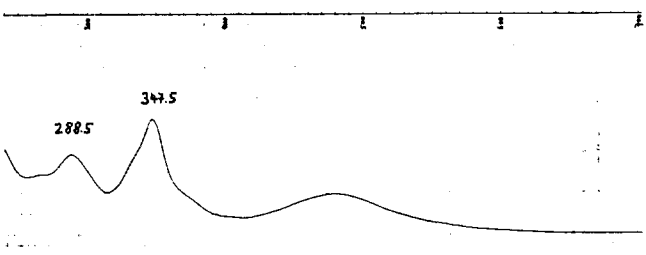


Fig. 24

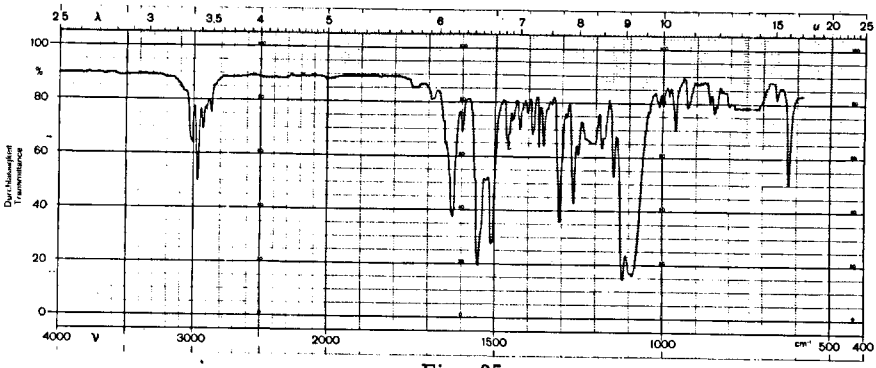


Fig. 25

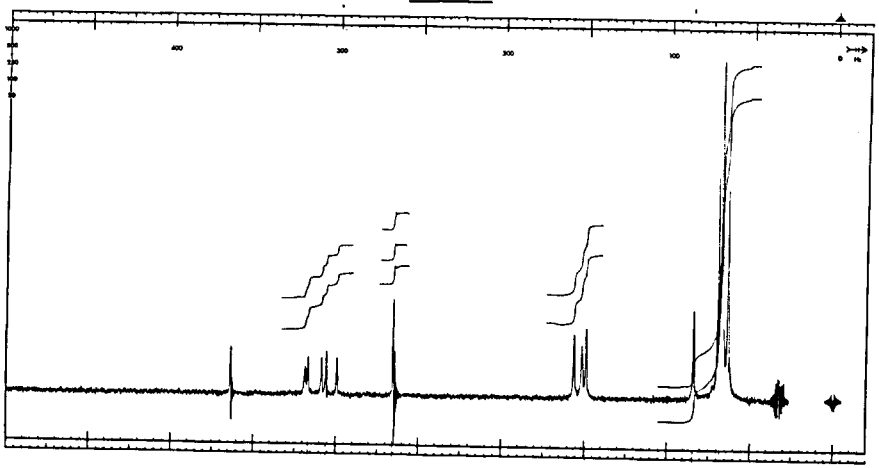


Fig. 26

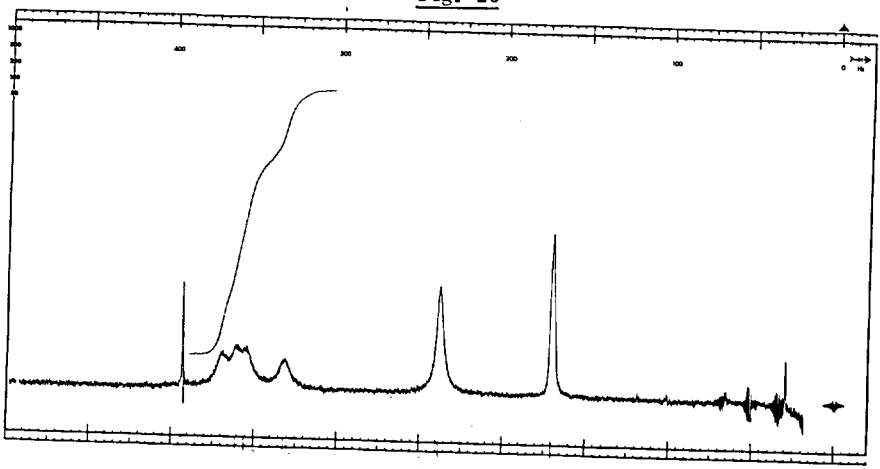
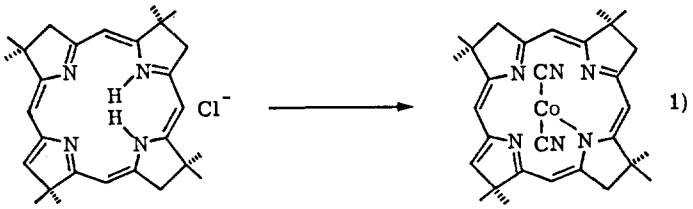


Fig. 27

Das UV/VIS-Spektrum einer Chloroform-Lösung von 17 hat den Charakter des Spektrums von Palladium(II)-octamethylcorphin-perchlorat 6a, während dasjenige einer Methanol- oder Aethanol-Lösung von 17 im Charakter eher dem UV von Chlorozink(II)-octamethylcorphin entspricht und gegenüber dem in Chloroform aufgenommenen Spektrum eine aussergewöhnliche, bathochrome Verschiebung der langwelligsten Bande von 479.5 nm nach 553 nm aufweist. Das in Deuterochloroform aufgenommene NMR-Spektrum entspricht der Erwartung. Das NMR-Spektrum einer Deuteromethanol-Lösung von 17 hingegen weist überraschenderweise deutlich auf das Vorliegen eines paramagnetischen, oktaedrisch koordinierten Nickel-Komplexes hin. Die axialen Ligand-Positionen werden dabei offenbar durch Methanol-Moleküle besetzt.

Vom Edukt unterscheidet sich 17 ausserdem klar im Massenspektrum sowie im IR-Spektrum im Fingerprint-Gebiet und durch die Abwesenheit der N-H - Streckschwingungen und das Auftreten der typischen Perchlorat-Absorption bei 1090 cm^{-1}.



16a

$C_{28}H_{37}N_4Cl$
MG 465.09

18

$C_{28}H_{35}N_4Co(CN)_2$
MG 538.59

40.2 mg (0.086 mMol; Lsm. unkorr.) Octamethylcorphinium-chlorid 16a in 25 ml Methanol *) wurden mit 302 mg (2.3 mMol) wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid *) und 700 mg (5.15 mMol) Natriumacetat-trihydrat *) versetzt und unter Argon und unter Lichtausschluss 30 Minuten bei 50° gerührt. Dann wurden zur auf RT abgekühlten, tiefroten Lösung 2 g festes Natriumchlorid *) und 10 ml N Salzsäure *) gegeben. Zur Oxidation (Co(II)→Co(III)) wurde während 30 Minuten bei RT im offenen Kolben gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter mit 40 ml gesättigter Kochsalzlösung *) und Eis gegeben und zweimal mit Methylenchlorid (tot. 100 ml) ausgeschüttelt. Die kombinierten Extrakte wurden dreimal mit je 50 ml 4 % Kaliumcyanid-Lösung *) und etwas Eis ausgeschüttelt. Es wurde mit Methylenchlorid nachgewaschen. Die kombinierten organischen Phasen wurden durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer eingeengt, mit wasserfreiem Benzol *) versetzt und bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde in wenig Methylenchlorid *) aufgenommen, filtriert, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und während zwei Stunden bei RT am

---

1) S. Farooq hat 18 erstmals synthetisiert und auch diesen Ansatz ausgeführt.

HV getrocknet. Das im DC (Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 10/1; RF = 0.57; violetter Fleck) praktisch einheitliche Rohprodukt wog 47.7 mg und zeigte das charakteristische UV/VIS-Spektrum des Dicyanocobalt(III)-Komplexes 18. Aus Benzol *) (2 ml)/Hexan (0.5 ml) liessen sich bei RT 29.6 mg (64 %; Lsm. unkorr.) schöne, violette, Pyramiden-förmige, im DC (siehe oben) einheitliche Kristalle von Dicyano-cobalt(III)-corphin 18 gewinnen. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methylenchlorid *)/Benzol *) und dreitägigem Trocknen bei RT am HV war dieses Material nach NMR einheitlich und in voller Uebereinstimmung mit dem charakterisierten Produkt.

Aus einem analogen Ansatz, wobei das Rohprodukt allerdings mit Methylenchlorid/Methanol/Aceton-cyanhydrin = 55/55/0.8 an Silicagel *) Dickschicht-chromatographiert und anschliessend nochmals gegen 4 % Kaliumcyanid-Lösung *) ausgeschüttelt worden war[1]), erhielt man durch zweimalige Umkristallisation aus Methylenchlorid */Benzol *)/Hexan *) und Trocknung während drei Tagen bei RT am HV das Material, dessen NMR, IR und MS unten angegeben sind. Weil die Verbrennungsanalyse dieses Materials keine korrekten Messwerte lieferte, wurde noch dreimal wie oben umkristallisiert und drei Tage bei RT am HV getrocknet. Immer noch wurden keine stimmenden Analysenwerte erhalten. Erst Verbrennung des mit Cobaltoxid (Co_3O_4) überschichteten Materials ergab korrekte Werte für den C-, H-, N-Gehalt. Vom so erhaltenen Material wurden auch die zitierten UV-Spektren gemessen.

Dicyano-cobalt(III)-corphin 18[2]:

$C_{28}H_{35}N_4Co(CN)_2$ + 0.05 Mol C_6H_6 + 0.3 Mol H_2O	ber.	C 66.43 %	H 6.61 %	N 15.34 %
	überschichtet mit Co_3O_4 verbrannt:			
	gef.	66.39	6.65	15.39 (5 x umkristallisiert)
	ohne Co_3O_4 verbrannt:			
	gef.	63.70	6.32	14.99 (5 x umkristallisiert)
	gef.	64.22	6.31	14.98 (5 x umkristallisiert)
Smp.[3]	234 - 236° (Zers.) (unter Vakuum eingeschmolzen)			
UV nm (ε)[3]	308 (12950, Schulter), 327 (13750), 384 (22000), 465 bis 560 (5350 bis 5550, Absorptions-Plateau), 593 (4600, schwache Schulter) (vgl. Fig. 28)			
IR cm^{-1} [4] $CHCl_3$ 5 %	u.a. 2120 w (scharf), 1635, m (Schulter), 1618 s, 1590 m, 1544 vs, 1508 vs, 1460 m, 1385 m, 1376 m, 1365 m, 1302 s, 1281 m, 1258 m, 1243 s, 1178 m, 1150 m, 1120 vs, 1105 s, (vgl. Fig. 29)			

1) Diese zusätzliche Reinigungsoperation ist, wie der beschriebene Praepartionsansatz zeigt, nicht notwendig.

2) UV- und NMR-Spektrum in CF_3COOH sind auf Seite 118 resp. 124 angegeben.

3) Gemessen mit 5 x aus Methylenchlorid/Benzol/Hexan umkristallisiertem und drei Tage bei RT am HV getrocknetem Material.

NMR ppm[1] $CDCl_3$	1.31 (s, $2CH_3$), 1.35 (s, $6CH_3$) (zusammen 24 H), 1.69 (s, H_2O/ca. 1.7 H), 2.88 (s, mit Schulter bei 2.87), 2.92 (s, CH_2) (zusammen 6 H), 5.82 (s, /1H), 5.84 (s/1 H), 5.94 (s), 5.95 (s, verbreitert) (zusammen 2 H), 6.12 (s/1 H), ferner: 7.37 (s, Benzol/0.3 H) (vgl. Fig. 30)
MS m/e[1) 2)]	486 (31 %), 484 (11.5 %), 473 (16 %), 472 (37 %), 471 (53 %, $M^+ - 2CN - CH_3$), 470 (28 %), 458 (10 %), 457 (9 %), 456 (29 %, $M^+ - 2CN - C_2H_6$), 455 (13,5 %), 441 (10,5 %, $M^+ - 2CN - CH_3 - C_2H_6$), 427 (11,5 %), 426 (13 %, $M^+ - 2CN - 2C_2H_6$) 352 (18 %), 243 (13 %, $M^+ - 2CN - CH_3$), 228½ (11 %, $M^{2+} - 2CN - C_2H_6 + H$), 220½ (13 %, $M^{2+} - 2CN - CH_3 - C_2H_6$), 206 (10 %), 205½ (12 %, $M^{2+} - 2CN - CH_3 - 2C_2H_6$), 205 (11 %), 204½ (10.5 %)
DC	Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 10/1; RF = 0.61

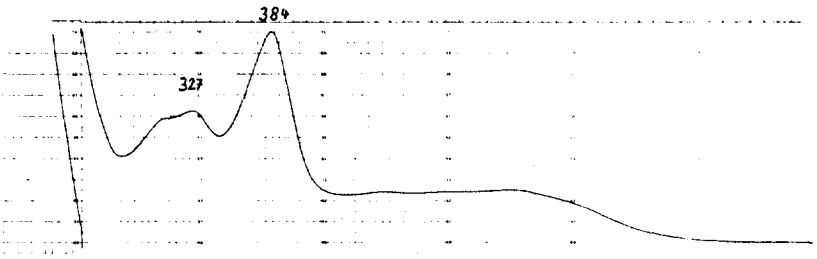


Fig. 28

1) Gemessen mit zweimal aus Methylenchlorid/Benzol/Hexan umkristallisiertem und drei Tage bei RT am HV getrocknetem Material.

2) Bis zu m/e = 200 sind alle Piks >10 % angeführt. m/e = 28 und 27 ≫100 %!

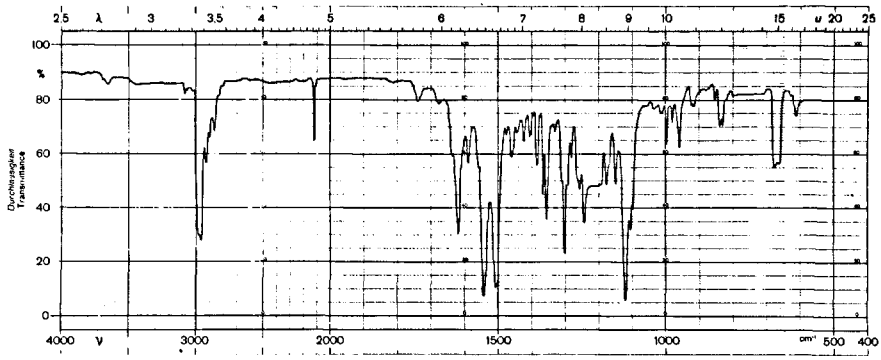


Fig. 29

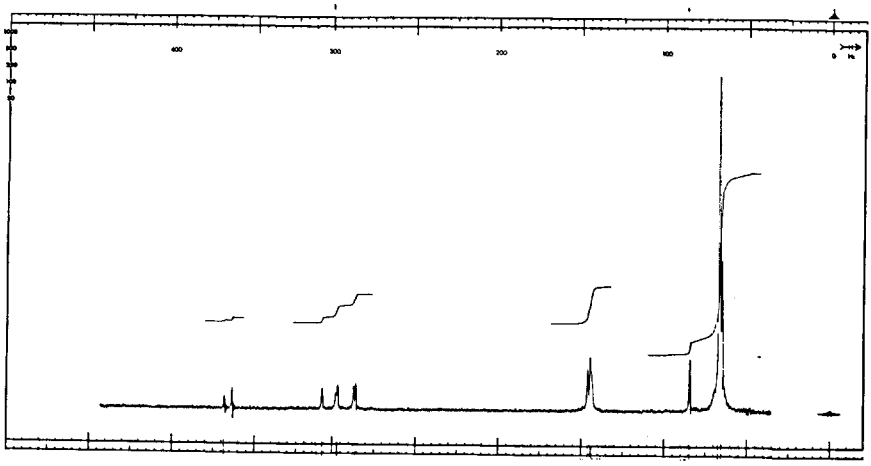


Fig. 30

Im IR-Spektrum von 18 findet sich nur eine scharfe Bande für die Streckschwingungen der an Cobalt gebundenen Cyanogruppen (bei 2120 cm^{-1}). Dies weist, wie auch das NMR-Spektrum, auf eine völlig planare Struktur des Komplexes hin.

Orientierende Versuche zum Einbau von Zink(II) und Lithium(I):

UV-spektroskopisch wurde gezeigt, dass Behandlung einer Lösung von Octamethylcorphinium-chlorid 16a in Essigsäure/Trifluoressigsäure = 4/3 mit einem grossen Ueberschuss von Hexaquozink(II)-perchlorat bei 50° über Nacht in hoher Ausbeute den protonierten Zink-Komplex von 9 liefert. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT am HV völlig eingeengt, wässrig aufgearbeitet und an Silicagel/1 % $Zn(ClO_4)_2$. $6H_2O$/1 % NaCl mit Essigester Dünnschicht-chromatographiert. RF-Wert und UV-Spektrum des Hauptproduktes waren in guter Uebereinstimmung mit reinem 9[1].

Rühren einer Lösung von Octamethylcorphinium-chlorid 16a in Chloroform *) mit einem Ueberschuss festen, wasserfreien Lithiumhydroxids *) unter Stickstoff bei RT lieferte nach drei Stunden eine violette Lösung von (vermutlich) Lithium-corphin 19[2]:

UV nm (D)[3]	267 (0.38), 297 (0.88, Schulter), 305.5 (1.18), 350
$CHCl_3$	(0.98, Schulter), 360 (1.15), 408 (0.15), 466 (0.15,
	flach), 570 (0.21), 600 (0.15, Schulter)

Abfiltrieren und Einengen der Lösung führte zu einem in allen untersuchten Lösungsmitteln sehr schwerlöslichen, violetten Rückstand, der durch Behandlung mit Spuren von Säure wieder in metallfreies Corphin überführt wurde. Wegen der Schwerlöslichkeit wurde auf eine weitere Untersuchung von 19 verzichtet.

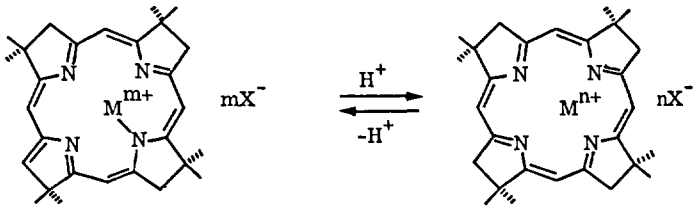
---

1) Andere Versuche zum Einbau von Zink(II) wurden nicht durchgeführt.

2) Im UV drastisch verschieden von neutralen Corphin (vgl. Seite 96) und dem Zink-corphin 9 ähnlich.

3) UV der Reaktionslösung, gemessen auf Perkin-Elmer 137 UV.

5. Protonierung und Deuterierung von 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphin - Derivaten



I II

6a	$M^{m+} = Pd^{+}$	$M^{n+} = Pd^{2+}$	
9	$M^{m+} = ZnCl$	$M^{n+} = Zn^{2+}$	1)
16b	$M^{m+} = (H_2)^{+}$	$M^{n+} = (H_2)^{2+}$	
17	$M^{m+} = Ni^{+}$	$M^{n+} = Ni^{2+}$	
18	$M^{m+} = Co(CN)_2$	$M^{n+} = Co^{3+}$	2)

a) NMR-Spektren der dargestellten Octamethylcorphin-Derivate in Trifluoressigsäure

Von allen oben angegebenen Octamethylcorphin - Derivaten wurden NMR-Spektren in reiner Trifluoressigsäure aufgenommen. Dabei wurde in allen Fällen Protonierung gemäss I→II gefunden. In Tab. 1 sind die Messwerte der NMR-Aufnahmen in Trifluoressigsäure denjenigen der NMR-Aufnahmen in Deuterochloroform gegenübergestellt [3]. Die schematische Darstellung, Fig. 31, veranschaulicht die drastischen Unterschiede der NMR-Spektren der protonierten Verbindungen II (in CF_3COOH) und der deprotonierten Verbindungen I (in $CDCl_3$).

---

1) Nach völligem Einengen einer Lösung von 9 in CF_3COOH und wässriger Aufarbeitung mit $NaHCO_3$ und NaCl konnte 9 in guter Ausbeute wieder kristallisiert werden.

2) Vergleiche die Diskussion auf Seite 120.

3) Zusätzlich ist das Spektrum von 16c in CD_2Cl_2 angegeben.

NMR-Spektren der dargestellten Octamethylcorphin-Derivate in $CDCl_3$ und in CF_3COOH

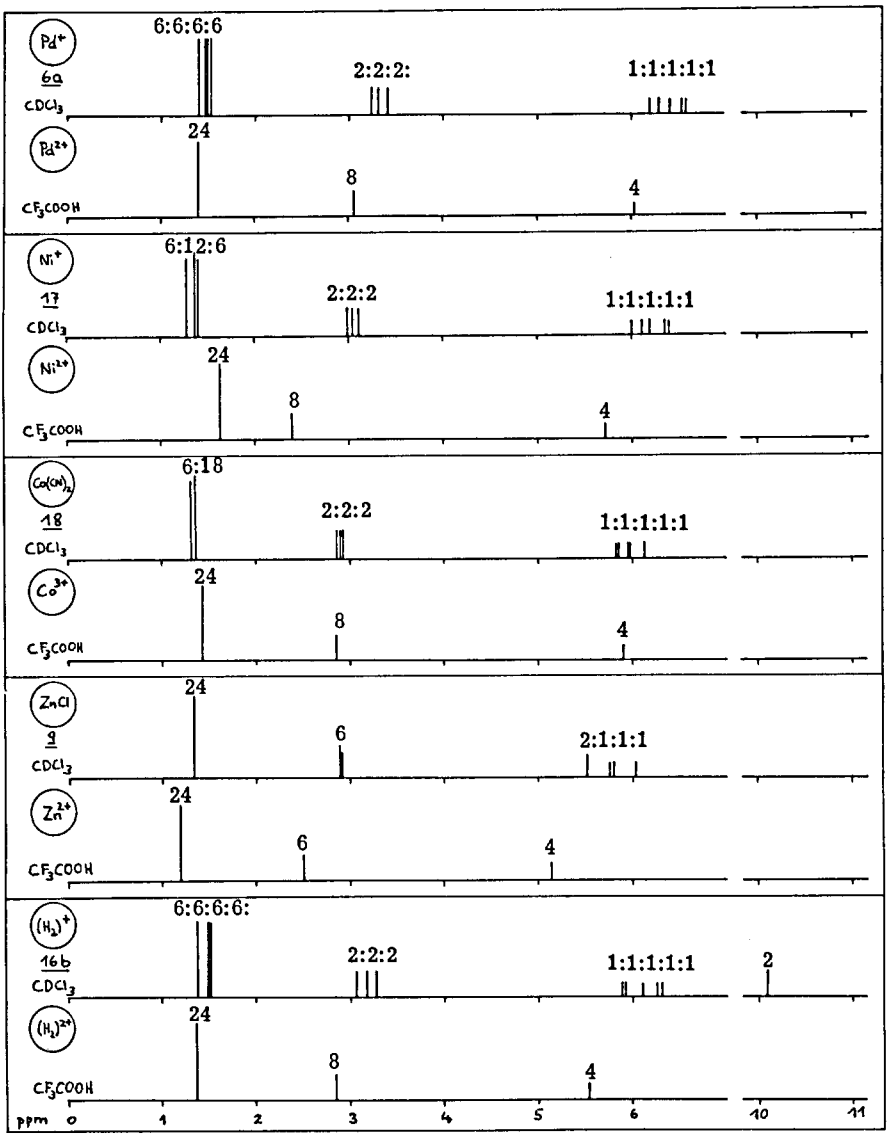


Fig. 31

Tab. 1 Gegenüberstellung der NMR-Spektren der dargestellten Octamethylcorphin-Derivate in $CDCl_3$ und in CF_3COOH bei RT

M^{m+} X^-		abgebildet in	Lsm.	$\diagdown CH_3$ δ ppm [Integration]	$\diagdown CH_2$ δ ppm [Integration]	$\diagdown\!\!=\!\!CH_2$ δ ppm [Integration]	NH δ ppm	Lösungsmittel- und Kontaminations-Signale [4] δ ppm
Pd^+ ClO_4^-	6a	Fig. 9	$COCl_3$	1.41, 1.46, 1.48, 1.52	3.23, 3.30, 3.40	6.18, 6.29, 6.40, 6.53, 6.57		1.61 (H_2O?)
			CF_3COOH	1.38 [24 H]	3.05 [8 H]	6.02 [4 H]		ca. 1.6 (m, < 10 % einfach protoniert? 4.00 (s, Spur Verunreinigung aus CF_3OOH?)
Ni^+ ClO_4^-	17	Fig. 26	$COCl_3$	1.28, 1.36, 1.40	2.98, 3.04, 3.13	5.99, 6.12, 6.18, 6.34, 6.38		1.96 (H_2O?), 5.32 (CH_2Cl_2)
			CF_3COOH	1.63 [24 H]	2.38 [3] [8 H]	5.72 [3] [4 H]		5.28 (CH_2Cl_2)
CN Co CN	18	Fig. 30	$COCl_3$	1.31, 1.35,	2.87, 2.88, 2.92	5.82, 5.84, 5.94, 5.95, 6.12		1.69 (H_2O?), 7.37 (Benzol)
			CF_3COOH	1.42	2.84 [8 H]	5,89 [4 H]		7.34 (Benzol)
Cl Zn	9	Fig. 12	$COCl_3$	1.33	2.87 [1], 2.91 [1]	5.51, 5.75 [2], 5.80, 6.02		1.63 (H_2O?), 7.35 (Benzol)
			CF_3COOH	1.18 [24 H]	2.50	5.13 [4 H]		ca. 1.34 (m, klein, < 5 % einfach protonisiert?)
$(H_2)^+$ Cl^-	16a		$COCl_3$	1.38, 1.47, 1,49, 1.50	3.06, 3.17, 3.27	5.87, 5.92, 6.08, 6.28	10.14	1.62 (s, breit H_2O?)
			CF_3COOH	1.36 [24 H]	2.84 [8 H]	5.54 [4 H]		ca. 1.55 (m, ≈12 % Verunreinigung) [5]
$(H_2)^+$ Br^-	16b	Fig. 22	$COCl_3$	1.37, 1.47, 1.48, 1.50	3.06, 3.17, 3.27	5.86, 5.90, 6.10, 6.24, 6.29	10.09	1.80 (H_2O?)
			CF_3COOH	1.36 [24 H]	2.84 [8 H]	5.52 [4 H]		1.58, 1.62, 1.65 (zusammen 6H), 3.32, 3.38 (zusammen 1.5H), 6.12, 6.28, 6.33, 6.71 (zusammen 1.3H) ≈20 % Verunreinigung [5]
$(H_2)^+$ ClO_4^-	16c		CD_2Cl_2	1.37, 1.44, 1,46	3,02, 3.10 [2], 3.17	5,80, 5.91, 5.94, 6.09 [2], 6.25	10.08	
		Fig. 38	CF_3COOH	1.34 [24 H]	2.79 [8 H]	5.47 [4 H]		ca. 1.60 (m, ≈10 % Verunreinigung) [5]

1) Durch Ueberlagerung verbreitert.

2) Durch allylische Kopplung verbreitert.

3) Verbreitert.

4) Das Signal von CF_3COOH erscheint bei ca. 12 ppm.

5) Vergleiche Abschnitt g), Seite 127.

b) Diskussion der NMR-Spektren in Deuterochloroform (Struktur I)

Im NMR-Spektrum in Deuterochloroform von Corphin - Derivaten der allgemeinen Struktur I finden sich drei Gruppen von Signalen: bei höchstem Feld die von den Methylgruppen, bei tieferem Feld die von den allylischen Methylgruppen und bei tiefstem Feld die von den olefinischen Protonen herrührenden Signale; zusätzlich findet sich im Falle der metallfreien Derivate die Resonanz der an Stickstoff gebundenen Protonen im Offset (um 10.1 ppm). Im Falle des Palladium(II)-Komplexes 6, der metallfreien Verbindung 16, des Nickel(II)-Komplexes 17 und des Dicyanocobalt(III)-Komplexes 18, welche der Punkt-Symmetrie-Gruppe c_s (Schoenflies'sche Symbolik) angehören, sind die an C_2, C_{12} und C_{17} gebundenen Methylgruppen und die an C_3, C_8 und C_{13} gebundenen Protonen jeweils paarweise enantiotop und es sind dafür vier resp. drei Singulette zu erwarten. Die olefinischen Protonen sollten Anlass zu fünf Singuletten geben (Kopplung mit den allylischen Methylenprotonen wurde nur in einigen Fällen als schwache Linienverbreiterung beobachtet). Die Spektren von 6a und 16b (vgl. Fig 31) entsprechen vollständig dieser Erwartung; im Spektrum von 17 erscheinen zwei- und im Spektrum von 18 drei Paare von Methylgruppen zufällig bei gleicher chemischer Verschiebung (in Tab. 1 unterstrichen angegeben). Im Spektrum des Chlorozink(II)-Komplexes 9, der wegen des pentakoordinierten Zentralatoms der Punkt-Symmetrie-Gruppe c_1 angehört, wären prinzipiell acht von den Methylgruppen herrührende Singulette und drei von den Methylprotonen herrührende AB-Systeme zu erwarten. Beobachtet wird für die Methylgruppen nur ein breites, singulettoides Signal. Auch die Resonanzfrequenzen der Methylprotonen sind so ähnlich, dass die äusseren Signale der AB-Systeme praktisch im Rauschen untergehen und ein aus schwach verbreiterten Singuletten bestehendes, überlagertes Signal resultiert. Von den olefinischen Protonen erscheinen zwei bei gleicher chemischer Verschiebung (bei 5.51 ppm) und eines (bei 5.82 ppm), vermutlich das Proton an C_{15}[1)], ist deutlich durch allylische Kopplung verbreitert. - Erwartungsgemäss finden sich die Signale der Methylen- und der olefinischen Protonen im Spektrum der ungeladenen Komplexe 9 und 18 bei etwas höherem Feld als im Spektrum der geladenen Komplexe. Die Beobachtung, dass die drei Paare von Methylengruppen im Spektrum der ungeladenen Komplexe 9 und 18 auffällig geringe Unterschiede der chemischen Verschiebung zeigen, ist nicht einfach zu erklären.

1) Die Zuordnung stützt sich auf die Annahme, dass die Bindung C_{14}-C_{15} von den für allylische Kopplung in Frage kommenden die kleinste Bindungslänge aufweist. Diese Annahme stützt sich wiederum auf die bei den strukturell ähnlichen Corrinen beobachteten Bindungslängen. Sie ist auch in Uebereinstimmung mit den π-Bindungsordnungen, die eine für das Corphin-System durchgeführte HMO-Rechnung ergab (vgl. dazu die Fussnote 2 (Seite 33).

c) Diskussion der NMR-Spektren in Trifluoressigsäure (Struktur II)

In Trifluoressigsäure wird die in Kreuz-Konjugation stehende Enamin-Doppelbindung der Corphin - Derivate I protoniert. Dabei resultieren Verbindungen der Struktur II, welche als 1,5,9,13-Tetraaza-[16]-annulen - Derivate anzusprechen sind[1]. Die erhöhte Symmetrie von II (c_{4h}[2]) führt zu einer drastischen Vereinfachung der NMR-Spektren: Es treten nur noch drei scharfe Singulette auf, herrührend von acht identischen Methyl- (24 H), vier identischen Methylen- (8 H) und vier identischen Methin-Gruppen (4 H). Bemerkenswerterweise erscheinen die Singulette der Methylen- und der Methin-Protonen von II bei höherem Feld als die entsprechenden Signalgruppen von I, und dies obschon das Zentralion eine erhöhte positive Ladung trägt. Dass diese Verschiebung nicht einfach auf einen Lösungsmittel-Effekt zurückzuführen ist, erhellt aus der Lage der in Tab. 1 angegebenen zusätzlichen Signale. Das Auftreten eines paramagnetischen Ringstromes im 1,5,9,13-Tetraaza-[16]-annulen - System der protonierten Verbindung II liefert eine ausgezeichnete Erklärung für diese Beobachtung (vgl. dazu auch die Diskussion im allgemeinen Teil)[3].

d) NMR-Spektren der Palladium(II)-Komplexe 6a[4] und 6b[4] und der metallfreien Verbindung 16c in Deuterotrifluoressigsäure

In Deuterotrifluoressigsäure erfolgte bei RT rascher Austausch der allylischen Metylenprotonen der protonierten (resp. deuterierten) Octamethylcorphin - Derivate II gegen Deuterium (vgl. dazu Fig. 32; schematische Darstellung der NMR-Spektren von 6a nach Stehenlassen desselben bei RT in Deuterotrifluoressigsäure während 20 Minuten, 2 Stunden und 400 Stunden). In Fig. 33 ist der Deuterierungsgrad der allylischen Methylengruppen (8 CH_2 - Protonen = 0 %, 8 CD_2 - Deuteriumatome = 100 %) und der Methingruppen (4 CH = 0 %, 4 CD = 100 %) linear gegen die Reaktionszeit[5] aufgetragen. Er wurde aus der Integration des singulettoiden NMR-Signals um 3 ppm (resp. um 6 ppm) erhalten; als Referenzsignal diente das von den acht Methylgruppen herrührende Singulett um 1.5 ppm. Es ist aus Fig. 33 ersichtlich, dass die Gesamtmenge von in II allylisch gebundenen Protonen nach 10 bis 20 Minuten zur Hälfte gegen Deuterium ausgetauscht war. Die

---

1) Die metallfreien Verbindungen 16a, 16b und 16c stellen im Gegensatz zu den dargestellten Metall-Komplexen ambidente Basen dar (C- oder N-Protonierung). Die in Tab. 1 angeführten Kontaminations-Signale können als Hinweis auf das Vorliegen von Tautomeren gewertet werden (vgl. dazu auch Abschnitt f)).

2) Infolge H-Austausches mit dem Lösungsmittel auch im Falle des metallfreien Liganden. Bis zu δ = 40 ppm wurde kein von den an N gebundenen Protonen herrührendes Signal beobachtet.

3) Der Ringstrom-Effekt wird im Falle des Dicyanocobalt(III)-Komplexes 18 offenbar gerade kompensiert, was auf Substitution beider Cyanogruppen durch Trifluoressigsäure hinweist (Erhöhung der Formalladung um + 3).

4) Experimente ausgeführt von A.P. Johnson[17,54].

5) Beginnend mit dem Zeitpunkt des Lösens in CF_3COOD.

Methinprotonen des ausgehend von 6a erhaltenen, protonierten Octamethylcorphin - Derivates II hingegen waren erst nach Stehenlassen bei RT in Deuterotrifluoressigsäure während ca. 400 Stunden zur Hälfte gegen Deuterium ausgetauscht. Eine mathematische Auswertung der Kinetik der beobachteten Austausch-Reaktionen erscheint angesichts der geringen Anzahl Messwerte als zu unsicher. Immerhin scheint die anfänglich (bis $D \approx 80\ \%$) praktisch lineare Zeit-Abhängigkeit des Ausdrucks $\log(100/100 - D)$ (pseudo-erste Ordnung des Austausches der allylischen Methylenprotonen) allmählich in eine nicht-lineare Abhängigkiet überzugehen[1].

e) UV/VIS-Spektren der dargestellten Octamethylcorphin - Derivate in Trifluoressigsäure

Von allen dargestellten Octamethylcorphin - Derivaten wurden UV/VIS-Spektren in Trifluoressigsäure aufgenommen. Tab. 2 gibt einen Vergleich der Spektren in Aethanol (Struktur I) und in Trifluoressigsäure (Struktur II).

Die anschliessend abgebildeten UV/VIS-Spektren der in Trifluoressigsäure vorliegenden 1,5,9,13-Tetraaza-[16]-annulen - Derivate (Struktur II) sind von völlig anderem Charakter als die Spektren der in Aethanol vorliegenden Octamethylcorphin - Derivate der allgemeinen Struktur I. Sie sind generell gekennzeichnet durch sehr kleine Extinktionskoeffizienten oder völliges Verschwinden der Banden im mittel- bis langwelligen, sichtbaren Spektralbereich und durch sehr grosse Extinktionskoeffizienten der Banden im Soret-Gebiet. Einzig im Falle der metallfreien Verbindung 16 treten im nahen UV-Bereich zwei deutlich getrennte, starke Banden auf (um 350 resp. 320 nm), möglicherweise eine Folge der gegenüber den Metall-Komplexen durch die zwei an Stickstoff gebundenen Protonen verminderten Symmetrie des Ions.

1) Vgl. zur Kinetik konsekutiver Reaktionen erster Ordnung z.B.[57].

Schematische Darstellung der NMR-Spektren von Palladium (II) - octamethyl-corphin - perchlorat 6a in CF_3COOD bei RT

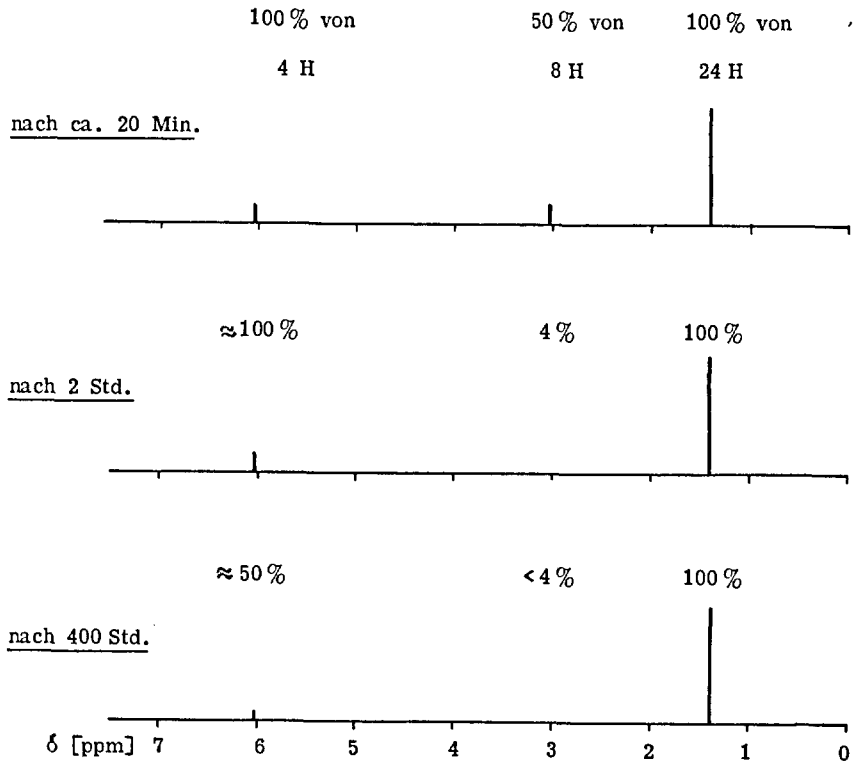
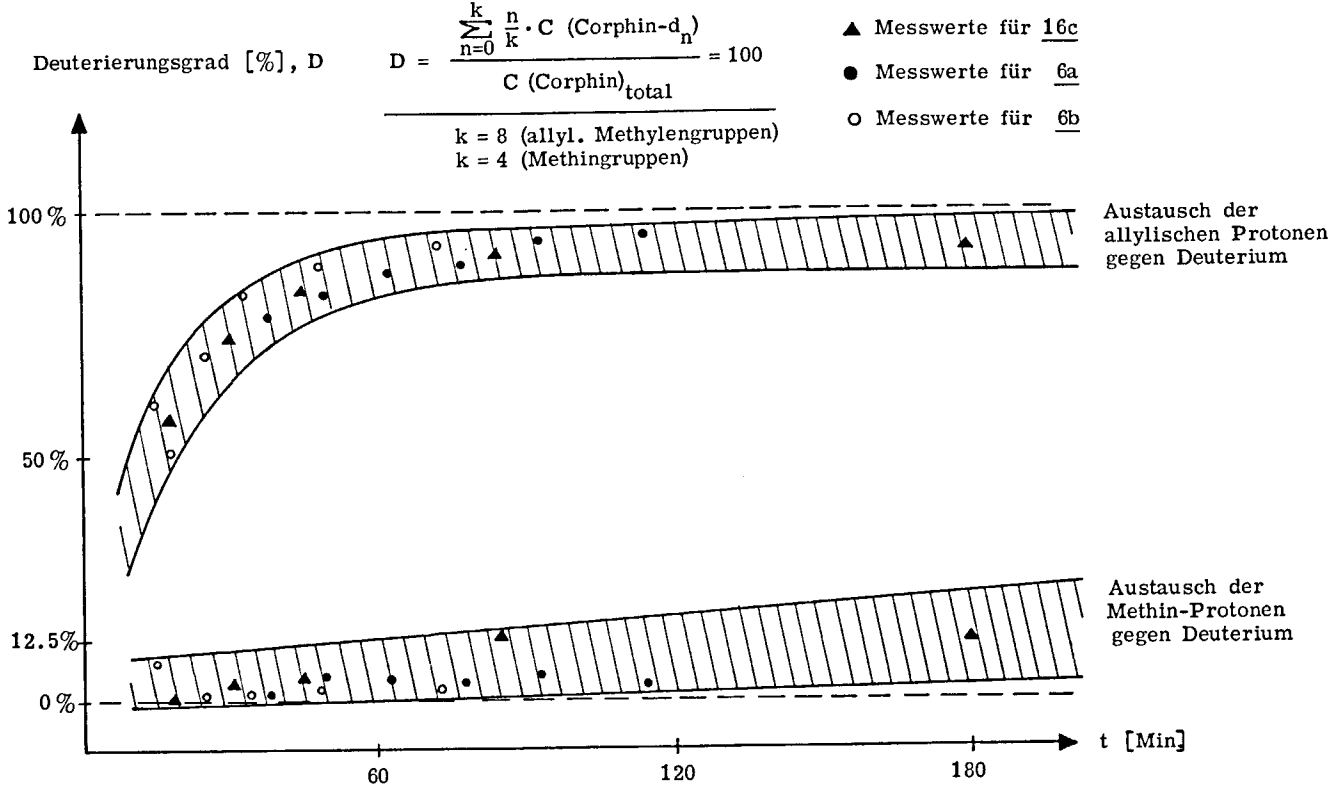


Fig. 32

Austausch der allylischen- und der olefinischen Protonen der Octamethylcorphin-Derivate 6a, 6b und 16c in Deuteriotrifluoressigsäure bei RT



Tab. 2

Vergleich der UV/VIS-Spektren der dargestellten Octamethylcorphin - Derivate in C_2H_5OH und in CF_3COOH

M^{m+}		abgebildet in	Lsm.	λ [nm], (ε)
Pd^+	6a	Fig. 7	C_2H_5OH[1]	298 (23200), 336.5 (33400), 488 (12300)
		Fig 34	CF_3COOH	314 (56400, Schulter), 323.5 (64500), 342 (97400), 390 (19500, Schulter), 403 (24600), 426 (86300)
Ni^+	17		C_2H_5OH[1]	298 (34000), 352 (43000), 552 (8250)
		Fig. 35	CF_3COOH[2]	347 (52300), 376 (15800, Schulter), 458 (6660, flaches Maximum), 509 (5650, flaches Maximum)
CN Co CN	18	Fig. 28	C_2H_5OH[1]	384 (22000), 465 - 560 (5350 - 5550)
		Fig. 36	CF_3COOH	271 (7600, flaches Maximum), 345 (32000), ca. 362 (26000), schwache Schulter), 382 (17700, Schulter), 433 (7600)
Cl Zn	9	Fig. 10	C_2H_5OH[1]	302 (48100), 353 (49400), 531 (9775)
		Fig. 37	CF_3COOH	292 (9650, Schulter), 326 (56000, steile Schulter), 335 (83600, steile Schulter), 348 (130500)[3], 367 (28000, steile Schulter), 381.5 (18200, Schulter), 405 (20750)
$(H_2)^+$	16b	Fig. 19	C_2H_5OH[1] [4]	295.5 (46150), 332 (42000), 346.5 (38500), 530 (16500)
			CF_3COOH	292.5 (12200, Schulter), 308 (31300, Schulter), 321 (71000), 330 (50000, schwache Schulter), 353.5 (87700), 375.5 (35300, Schulter), 392.5 (29700), um 510 (1400, sehr flach)
$(H_2)^+$	16c		C_2H_5OH[1] [4]	295 (46800), 331.5 (42300), 347 (38400), 531 (16100)
		Fig. 40	CF_3COOH	290 (14000, Schulter), 308.5 (35000, Schulter), 321.5 (75000), 340 (51500, schwache Schulter), 353.5 (90500), 376.5 (36700, Schulter), 393 (30600), um 500 (1000, sehr flach)

1) Von diesen Spektren sind nur die Hauptbanden angegeben.
2) UV in C_2H_5OH/CF_3COOH = 5/1: 320 (35500, Schulter), 332 (5300, Schulter), 346 (82000), 422 (13000); Aufnahme auf Perkin-Elmer 402.
3) Kontrolliert durch zweite Aufnahme: 348 (126500).
4) + 1 Tropfen CF_3COOH/25 ml.

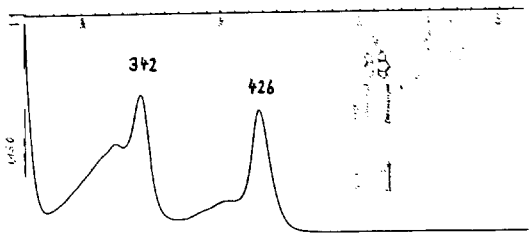


Fig. 34

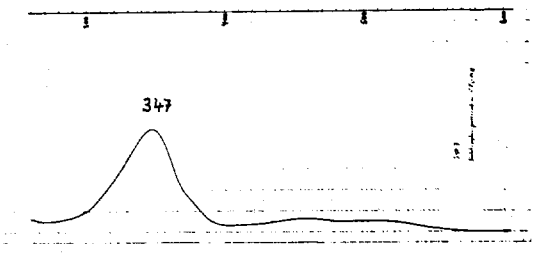


Fig. 35

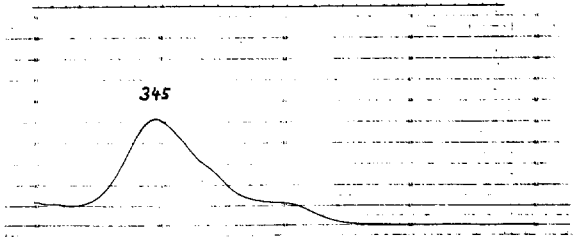


Fig. 36

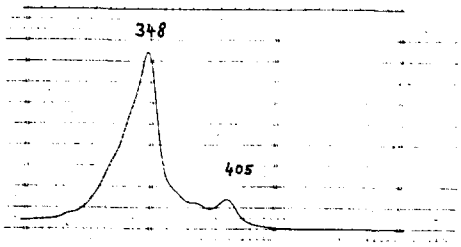


Fig. 37

f) UV/VIS-spektroskopische Untersuchung der Protonierung I⟶II

Vom Palladium-Komplex 6a, vom Zink-Komplex 9 und vom metallfreien Hydrochlorid 16a wurden (bei konstanter Gesamtkonzentration) die UV-Spektren in Trifluoressigsäure/Aethanol - Gemischen verschiedener Zusammensetzung gemessen. Dabei ergab sich jeweils im Umschlagsbereich eine Isosbestik, anhand derer angenähert[1]) berechnet wurde, bei welchem Trifluoressigsäure-Gehalt 50 %ige Neutralisation vorliegt. Man fand für

- 6a ca. 60 Volumen% CF_3COOH
- 9 ca. 50 " "
- 16a ca. 60 " "

Im Falle des Nickel-Komplexes 17 genügte schon die Zugabe von 20 Volumen% CF_3COOH zur Aethanol-Lösung zur vollständigen Protonierung (es ergab sich auch hier eine Isosbestik), wobei ein Spektrum resultierte, das demjenigen des protonierten Zink-Komplexes 9 sehr ähnlich war, sich indessen im Charakter klar vom UV/VIS-Spektrum von 17 in reiner Trifluoressigsäure unterschied. Offenbar wird die Basizität von 17 durch die axiale Komplexierung mit Aethanol erhöht.

---

1) Unter der nicht 100%ig erfüllten Annahme, dass in reiner CF_3COOH ausschliesslich II vorliegt. Zudem bleibt natürlich der Einfluss der unterschiedlichen Solvatation auf die Extinktionskoeffizienten und die Bandenlagen in den verschiedenen Gemischen unberücksichtigt.

g) Zugabe von Schwefelsäure zur Lösung von metallfreiem Octamethylcorphin 16 in Trifluoressigsäure

Die Beobachtung, dass die metallfreien Octamethylcorphin - Derivate im NMR-Spektrum in Trifluoressigsäure stärkere Kontaminations-Signale zeigten[1] als die Spektren der Metall-Komplexe (vgl. Tab. 1), führte zum Versuch, der Trifluoressigsäure-Lösung Spuren einer stärkeren Säure zuzusetzen. Dabei wurde die Bildung eines isomeren, vermutlich wenigstens zweifach positiv geladenen Corphin - Derivates gefunden (im Folgenden als Struktur III bezeichnet), welches sich UV/VIS- und NMR-spektroskopisch deutlich von I und II unterschied. Ausgehend vom Perchlorat 16c erhielt man die folgenden Messerte:

NMR ppm CF_3COOH + 1 Tropfen[2] H_2SO_4 */0.3 ml Lösung	1.58 (s, 2 CH_3), 1.61 (s, 2 CH_3), 1.64 (s, 2 CH_3), 1.66 (s, 2 CH_3) (zusammen 24 H), 3.37 (s, verbreitert, CH_2), 3.45 (s, verbreitert, CH_2), 3.48 (s, verbreitert, CH_2) (Zusammen 6 H), 6.20 (s, schwach verbreitert/2 H), 6.36 (s, schwach verbreitert/2 H), 6.75 (s, schwach verbreitert/1 H) (das Säure-Signal erscheint bei 11.4 ppm). (vgl. Fig. 38, NMR-Spektrum von 16c in CF_3COOH, und Fig. 39, NMR-Spektrum derselben Lösung nach Zugabe von einem Tropfen H_2SO_4).

Durch anschliessendes Lösen der NMR-Probe in Methylenchlorid und Ausschütteln gegen Kaliumbicarbonat- *), verd. Perchlorsäure- *) und Natriumperchloratlösung*) unter Zugabe von Eis wurde wieder praktisch quantitativ 16c in kristallisierter Form erhalten, im UV/VIS-, IR- und NMR-Spektrum[3] und im DC (Methylenchlorid/Methanol = 10/1) gut mit authentischem 16c übereinstimmend.

UV nm (ε) CF_3COOH + 1 Tropfen[4] H_2SO_4 *) pro 3 ml	304 (34600), 343 (33500, Schulter), 351 (36200), 500 (9900, flaches Maximum) Dieses Spektrum, aufgenommen 10 Minuten nach Zugabe der H_2SO_4 zur CF_3COOH-Lösung, stimmte völlig überein mit einem nach Zugabe von 5 Tropfen H_2SO_4 zu 3 ml CF_3COOH-Lösung erhaltenen Spektrum. (vgl. Fig. 40, UV/VIS-Spektrum von 16c in CF_3COOH, und Fig. 41, UV/VIS-Spektrum derselben Lösung nach Zugabe von einem Tropfen H_2SO_4 pro 3 ml.)

1) Das NMR-Spektrum des Perchlorates 16c in Trifluoressigsäure zeigte deutlich schwächere Kontaminations-Signale als das Spektrum von 16b. Entsprechend waren die ε-Werte des UV/VIS-Spektrums von 16c in Trifluoressigsäure höher als diejenigen des Spektrums von 16b.

2) ca. 30 mg, entsprechend ca. 10 Mol H_2SO_4 pro Mol Substanz.

3) Aufnahme mit Varian T60.

4) ca. 30 mg, entsprechend ca. 10^4 Mol Säure pro Mol Substanz. Im Vergleich zur NMR-Probe war die H_2SO_4 -Konzentration der obigen UV-Lösung zehn Mal kleiner.

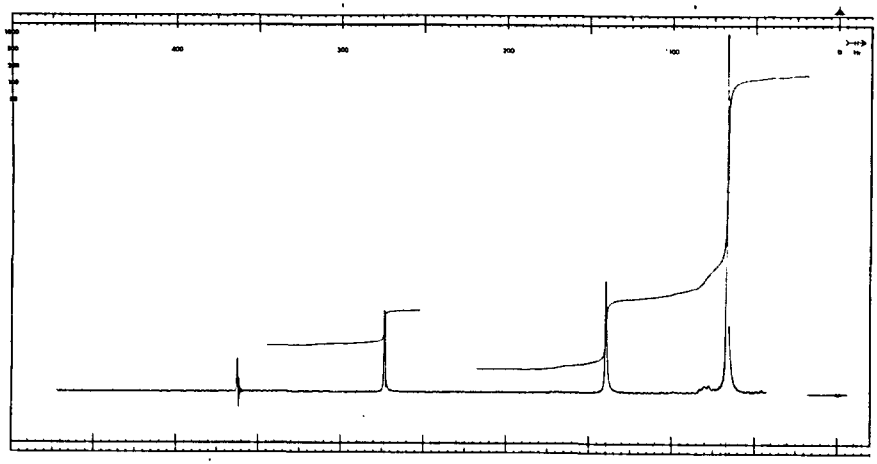


Fig. 38

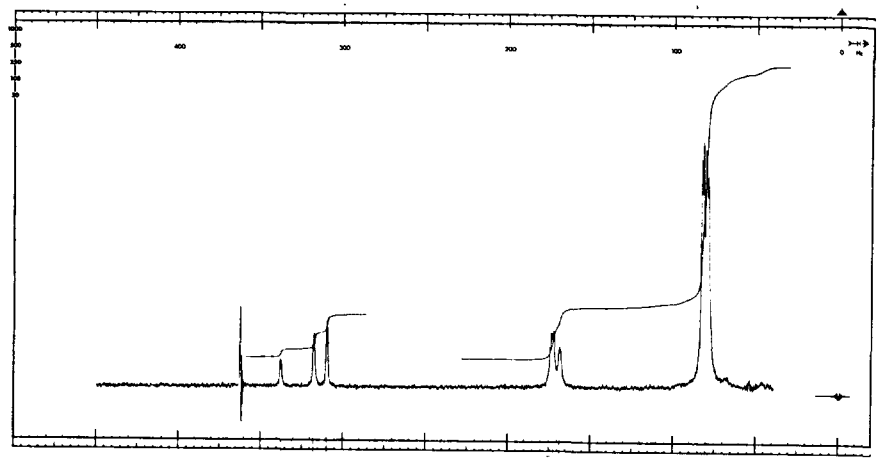


Fig. 39

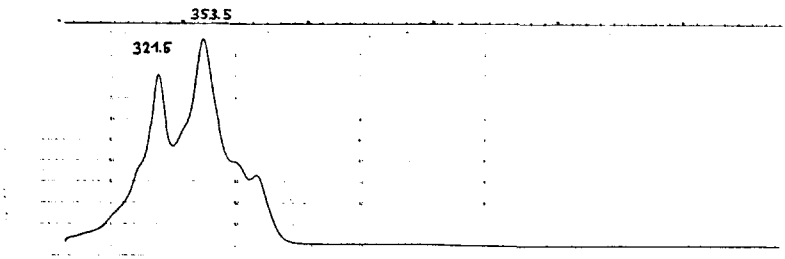


Fig. 40

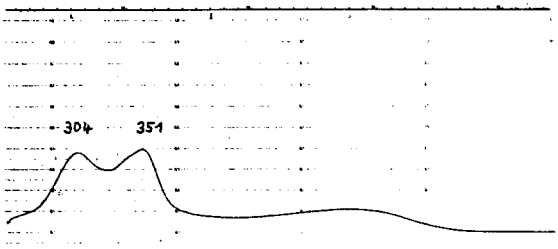
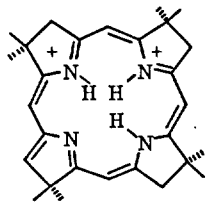


Fig. 41

Das oben angegebene NMR-Spektrum von 16c weist deutlich darauf hin, dass nach Zugabe von Schwefelsäure zur Trifluoressigsäure-Lösung wieder ein enaminisiertes Octamethylcorphin - Derivat entsteht. Die Verschiebung der NMR-Signale nach tieferem Feld und die Unterschiede der UV/VIS-Spektren in mit Schwefelsäure versetzter Trifluoressigsäure und in Aethanol legen die Annahme eines dreifach N-protonierten Derivates III nahe[1) 2)]:



III

1) Die Verbreiterung der NMR-Signale weist zwar auf das Auftreten eines langsamen intermolekularen H-Austausches hin; die drastische Veränderung des UV/VIS-Spektrums bei Zugabe von H_2SO_4 zur CF_3COOH-Lösung von 16c und die Tatsache, dass Zugabe von 2 Tropfen H_2SO_4 zur NMR-Probe des Palladium(II)-Komplexes 6a in CF_3COOH keine signifikante Veränderung des Spektrums zur Folge hat und dass auch dessen UV/VIS-Spektrum bei Zugabe von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 pro 3 ml Lösung unverändert bleibt, aber belegen die Bildung einer neuen Spezies. - Die angegebene Struktur III darf nicht als gesichert betrachtet werden.

2) Sehr vorläufige Resultate von vergleichenden Leitfähigkeitsmessungen von 6a und 16b in Trifluoressigsäure weisen darauf hin, dass in beiden Fällen bei Zugabe von konz. Schwefelsäure keine Veränderung der Ladung des Corphin - Derivates erfolgt.

Es kann allerdings im gegenwärtigen Zeitpunkt nicht entschieden werden, von welchen Faktoren die Bildung von III kontrolliert wird. Die im folgenden angeführten Resultate von orientierenden Versuchen zeigen, dass diese Frage einer weiteren Bearbeitung bedarf.

- Zu 3.0 ml UV-Lösung von 16c in Trifluoressigsäure wurde ein Tropfen 1/1 mit Trifluoressigsäure verdünnte Schwefelsäure *) gegeben. Beim Stehenlassen der Lösung unter Lichtausschluss bei RT entstand innerhalb von 60 Minuten das Isomere III. Aufnahme von UV/VIS-Spektren nach jeweils 5 Minuten ergab eine Isosbestik (vgl. Fig. 42).
- Zugabe von zwei Tropfen derselben (mit Trifluoressigsäure verdünnten) Schwefelsäure ergab dasselbe Resultat; allerdings wurde der Endpunkt der Reaktion schon nach 30 Minuten erreicht.
- Zugabe von einem Tropfen 60 % wässriger Perchlorsäure *) zu 3.0 ml UV-Lösung von 16c in Trifluoressigsäure ergab praktisch dasselbe Resultat; der Endpunkt der Reaktion wurde nach 45 Minuten erreicht.
- Zugabe von einem Tropfen 48 % wässriger Bromwasserstoffsäure zu 3.0 ml UV-Lösung von 16c in Trifluoressigsäure führte schon nach 5 Minuten zu einem UV/VIS-Spektrum, das dem durch Zugabe von Schwefelsäure erhaltenen Spektrum vom Typ III sehr ähnlich, allerdings um ca. 5 - 10 nm bathochrom verschoben war.
- Zugabe von einem Tropfen mit zwei Teilen Trifluoressigsäure verdünnter 48 % wässriger Bromwasserstoffsäure führte innerhalb von 5 Minuten offenbar zu einem Gemisch-Spektrum von II und III, welches sich beim Stehenlassen bei RT nicht weiter veränderte. Erst Zugabe von weiterer, mit Trifluoressigsäure verdünnter Bromwasserstoffsäure führte zum selben Spektrum wie Zugabe von konzentrierter Säure.
- Durch sukzessive Zugabe von bis zu 16 Tropfen 37 % wässriger Salzsäure zu 3.0 ml UV-Lösung von 16c in Trifluoressigsäure wurden offenbar auch Gemisch-Spektren von II und III erhalten, welche sich schon nach jeweils 5 Minuten nicht mehr weiter veränderten.
- Je 60 µl einer Stammlösung von 16b in CF_3COOH wurden auf 5.0 ml ergänzt.
  a) mit reiner Trifluoressigsäure
  b) mit Trifluoressigsäure, welche 20 % Wasser enthielt.
  Die UV/VIS-Spektren der Lösungen a) und b) waren fast deckungsgleich und entsprachen der Struktur II.
- Zugabe von einem Tropfen 37 % wässriger Kaliumbromid-Lösung *) zu 3.0 ml UV-Lösung von 16c in Trifluoressigsäure führte offenbar gleichfalls zu einem Gemisch der Typen II und III (der bei zwei Wellenlängen - 354 und 322.5 nm - berechnete Gehalt an Typ III beläuft sich auf 82 - 88 %). Erstaunlicherweise ergab weitere, tropfenweise Zugabe von Kaliumbromid-Lösung (bis zu 16 Tropfen) langsam wieder das ursprüngliche Spektrum vom Typ II (abgesehen von einer geringen Verdünnung der Lösung); es resultierte eine Isosbestik.
- Zugabe von 1, 2 und 4 Tropfen einer 20 % wässrigen Lösung von wasserfreiem Natriumsulfat *) zu 3.0 ml UV-Lösung von 16c in Trifluoressigsäure führte auch nach Stehenlassen der Lösung während total 45 Minuten zu keinen signifikanten Veränderungen des UV/VIS-Spektrums.

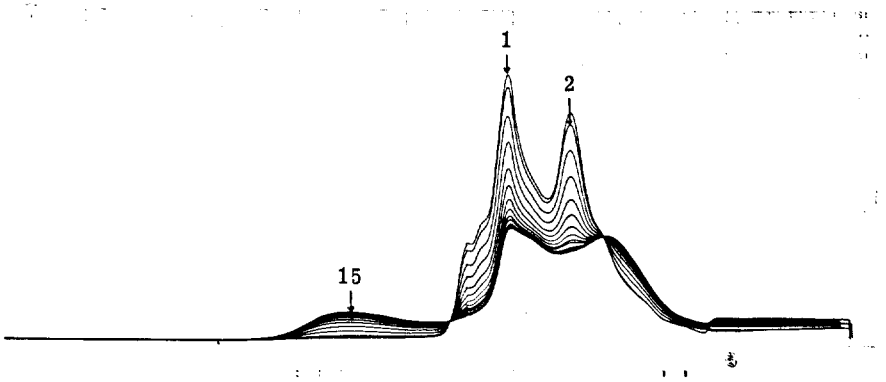


Fig. 42 Isomerisierung des metallfreien 1,5,9,13-Tetraaza-16-annulen-Derivates in Trifluoressigsäure nach Zugabe einer Spur Schwefelsäure

1 Anfangsspektrum in CF_3COOH

2 Spektrum sofort nach Zugabe von 1 Tropfen CF_3COOH - konz. H_2SO_4-Gemisch (1:1) pro 3 ml Messlösung (entspricht ca. $5 \cdot 10^3$ Mol H_2SO_4 pro Mol Substanz)

15 Spektrum nach Stehenlassen der mit H_2SO_4 versetzten Lösung 2 während 65 Minuten bei RT unter Lichtausschluss

Die zwischen 2 und 15 liegenden Spektren wurden jeweils in Zeitabständen von 5 Minuten aufgenommen.

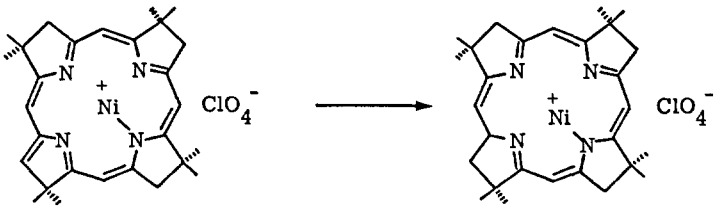
h) Schlussbemerkung

Evidenz dafür, dass in Trifluoressigsäure tatsächlich protonierte 1,5,9,13-Tetraaza-[16]-annulen - Derivate der allgemeinen Struktur II vorliegen und dass die beobachteten, aus nur drei Singuletten bestehenden NMR-Spektren nicht dadurch zustandekommen, dass die in Octamethylcorphin - Derivaten der allgemeinen Struktur I allylisch gebundenen Protonen in diesem Medium rasch untereinander ausgetauscht werden, wobei im Gleichgewicht nur sehr wenig Tetraaza-annulen - Derivat II vorliegen könnte, liefern die folgenden Tatsachen:

- Die UV/VIS-Spektren aller dargestellten Octamethylcorphin - Derivate sind bei Aufnahme in Trifluoressigsäure gegenüber den in Aethanol aufgenommenen Spektren von völlig neuem Charakter.
- In Deuterotrifluoressigsäure erfolgt der Austausch der allylischen Methylenprotonen gegen Deuterium relativ langsam.
- Die Singulette in den NMR-Spektren in Trifluoressigsäure besitzen eine relativ geringe Linienbreite; zudem sind sie gegenüber den entsprechenden Signalen der in Chloroform aufgenommenen Spektren z.T. nach höherem Feld verschoben.

Durch die analytischen und spektroskopischen Daten von I und II zusammen wird die Struktur der dargestellten 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphin - Derivate vollständig bewiesen. - Die im Abschnitt g) geschilderten Beobachtungen tun dieser Schlussfolgerung auch bezüglich der metallfreien Derivate keinen Abbruch.

6. Reduktion der 2,2,7,7,12,12,17,17 Octamethylcorphin - Derivate



17

$C_{38}H_{35}N_4NiClO_4$
MG 585.78

20

$C_{28}H_{37}N_4NiClO_4$
MG 587.80

5 g granuliertes Zink *) wurden kurz mit konzentrierter Salzsäure, darauf sofort mehrfach mit Wasser und schliesslich mit Methanol *) gewaschen.

38.5 mg (0.066 mMol; Lsm. unkorr.) Nickel(II)-octamethylcorphin-perchlorat 17 wurden in 10 ml Methanol *) gelöst. Zur dunkelroten Lösung wurden 10 ml Eisessig gegeben, worauf sie sich braunstichig verfärbte, und anschliessend die Zinkgraneln. Es wurde bei RT unter Stickstoff im mit Alu-Folie verdunkelten Kolben während 70 Minuten gerührt. Nach dieser Zeit zeigte eine Probe aus dem Reaktionsgemisch im UV/VIS-Spektrum (in CH_3OH/CH_3COOH = 1/1) die Hauptbanden bei 336 (D = 0.41) und 465 nm (D = 0.14). Die Lösung wurde durch eine G3-Nutsche filtriert und am handwarmen Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von ca. 40° zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid gelöst und zweimal gegen je 25 ml 3 % Natriumbicarbonat-Lösung *), einmal gegen 25 ml Natriumchlorat-Lösung *), der drei Tropfen 7 % Perchlorsäure *) zugegeben worden waren, und zweimal gegen je 25 ml Natriumperchlorat-Lösung *) jeweils unter Zugabe von Eis ausgeschüttelt. Es wurde zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid nachgewaschen; die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer eingeengt, mit trockenem Benzol versetzt und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid *) gelöst,

filtriert, wieder völlig eingeengt und bei RT am HV kurz getrocknet. Der braune, schaumig erstarrte Rückstand wog 42 mg, war im DC (Methylenchlorid/Methanol = 9/1; RF = 0.46; gelber Fleck) einheitlich und zeigte das typische UV/VIS-Spektrum des Nickel(II)-18,19-dihydro-octamethylcorphin-perchlorates 20 (aufgenommen in Methylenchlorid). Er wurde wie folgt kristallisiert: gelöst in 15 Tropfen Methylenchlorid *), 17 Tropfen Essigester *) und darauf 6 Tropfen Hexan *) zugegeben, die Lösung am Rotationsverdampfer wenig eingeengt, nochmals 9 Tropfen Hexan zugegeben. Beim Stehenlassen begann der Komplex 20 langsam zu kristallisieren. Nochmalige Zugabe von etwas Hexan und Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht vervollständigten die Kristallisation. Es resultierten 32 mg (83 %; Lsm. unkorr.) kristallines, braunes 20, IR- und UV-spektroskopisch praktisch identisch mit dem Analysenmaterial, welches durch dreimalige Umkristallisation aus Methylenchlorid *)/Essigester *)/Hexan *) erhalten und drei Tage bei RT am HV getrocknet wurde.

Nickel(II)-18,19-dihydro-octamethylcorphin-perchlorat 20:

$C_{28}H_{37}N_4NiClO_4$ [1]	ber. C 52.75 % H 5.93 % N 8.54 %
+ 0.8 Mol CH_2Cl_2	gef. 52.89 5.89 8.42
Smp.	153° (unter Vakuum eingeschmolzen)
UV nm (ε) [2] CH_3OH	228 (28700, Schulter der Endabsorption), 258.5 (11700, Schulter), 286 (15000), 333.5 (22350), 403 (5300, sehr flaches Maximum), 430 (5950, sehr schwache Schulter), 463 (7550), ca. 550 (1450, flach auslaufende Schulter)
UV nm (ε) [2] $CHCl_3$	261 (11500, schwache Schulter), 287 (14800), 336 (22100), 405 (5350, sehr flaches Maximum), 431 (5950, schwache Schulter), 465.5 (7600), ca. 550 (1450, flach auslaufende Schulter)
IR cm^{-1} $CHCl_3$ 5 %	u.a. 3020 m, 2970 s, 2935 m, 1630 s, 1574 vs, 1547 s, 1518 vs, 1464 m, 1447 m, 1426 m, 1389 m, 1370 m, 1360 m, 1310 m, 1300 m, 1271 m, 1265 m, 1250 m, 1180 m, 1150 m, 1127 vs, 1090 vs (breit), 622 m
NMR ppm [3] $CDCl_3$	1.26, 1.29, 1.32 (3 durch Ueberlagerung schwach verbreiterte s, 6 CH_3/18 H), 1.40, 1.42 (2 s, 2 CH_3/6 H),

1) Der Lösungsmittelgehalt ist durch das NMR-Spektrum bestätigt.

2) Lösungsmittelgehalt zur Berechnung der ε-Werte entsprechend der Analyse korrigiert.

3) Die Probe wurde vor der Aufnahme mehrfach mit $CHCl_3$ abgedampft. Dabei verschwinden die Signale von ca. 0.8 Mol CH_2Cl_2 und von einer Spur (< 0.1 Mol) $CH_3COOC_2H_5$.

1.92/2.22 (AB-Teil eines ABXY-Systems[1]), für das sich aus dem Spektrum die folgenden approximativen Werte für die Kopplungskonstanten entnehmen lassen: J_{AB} = 13 Hz, J_{AX} = 3 Hz, J_{BX} = 9.5 Hz, J_{AY} = 0 Hz, J_{BY} = 0 Hz,/2 H), 2.75/2.91 (AB-System, J = 18 Hz) und 2.90 (singulettoid) (zusammen 2 CH_2/ 4 H), 3.12 (s, CH_2/2 H), 4.77 (m, X-Teil des ABXY-Systems/1 H), 5.28 (d, J_{XY} = 2.5 Hz, Y-Teil des ABXY-Systems/1 H), 5.83 (s/2 H), 6.12 (s/1 H); ferner: 1.66 (s, H_2O?/ca. 1.5 H), 2.06 (s, Spur Essigester/geschätzt 0.1 H).
Die Zuordnung der Signale zum ABXY-System stützt sich auf Entkopplungsexperimente: Einstrahlung im AB-Teil (um 1.9 und 2.2 ppm) hat Vereinfachung des m bei 4.77 ppm zur Folge, das d bei 5.28 ppm bleibt praktisch unverändert; Einstrahlung um 4.75 ppm führt zu einem s bei 5.28 ppm und zu Veränderungen im AB-Teil des Spektrums.

Aufnahme des NMR-Spektrums in CD_3OD führte zu keinen signifikanten Veränderungen im Vergleich zum Spektrum in $CDCl_3$.

MS m/e[2]
360°

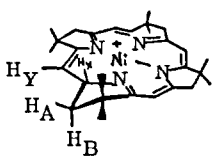
500 (16 %, M^+- $HClO_4$ - 2H + O/Ni^{58}?, 489 (14 %), 488 (24 %), 487 (34 %), 486 (42 %, M^+ - $HClO_4$/Ni^{58}), 485 (48 %, M^+ - $HClO_4$ - H/Ni^{58}), 484 (25.5 %), 483 (11 %), 475 (14 %), 474 (18 %), 473 (51 %), 472 (39 %), 471 (100 %, M^+-$HClO_4$-CH_3/Ni^{58}), 470 (27 %), 469 (54 %), 457 (21.5 %), 456 (20 %, M^+ - $HClO_4$- C_2H_6/Ni^{58}), 455 (21 %), 454 (26.5 %), 441 (12.5 %, M^+ - $HClO_4$- CH_3- C_2H_6/Ni^{58}), 439 (10 %), 425 (10 %), 409 (10.5 %), 394 (10 %), 243 (14 %, M^{2+}- $HClO_4$/Ni^{58}), 242 (13 %, M^{2+}- $HClO_4$- H_2/Ni^{58}), 228 (15 %, M^{2+}- $HClO_4$- C_2H_6/Ni^{58}), 227 (16 %), 220 (11 %), 213 (14 %), 212 (15 %), 205 (11 %), 204 (11.5 %), 197 (13 %)

DC

Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 9/1; RF = 0.46

---

1)



2) Es sind alle Piks mit m/e >10 % angeführt.

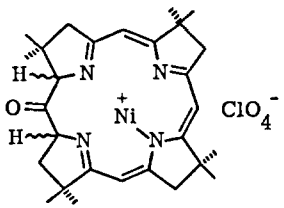
Die Struktur des reduzierten Nickel(II)-Komplexes 20 wird vor allem durch dessen NMR-Spektrum belegt. Infolge des Symmetrie-Verlustes gegenüber dem Edukt 17 erscheinen mehr als vier Signale von Methylgruppen und wird ein Paar von allylischen Methylenprotonen in ein AB-System aufgespalten und erscheint ein zweites Paar als deutlich verbreitertes, singulettoides Signal. Dass es sich wirklich um eine Reduktion der 18,19-Doppelbindung handelt, erhellt aus der komplizierten Aufspaltung des in 20 vorliegenden, angulär gebundenen Protons (vgl. die Fussnote 1) Seite 134. - Das UV/VIS-Spektrum von 20 ist demjenigen des von J. Gleason[60] synthetisierten, in Stellung 2, 7, 12 und 17 je dimethylsubstituierten, seco-corrinoiden Nickel(II)-Komplexes, der denselben Chromophor besitzt, ähnlich.

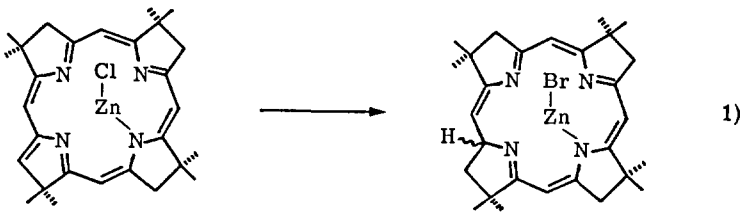
Erfahrungen aus orientierenden Versuchen

- Versuche zur Dekomplexierung von Nickel(II)-18,19-dihydro-octamethylcorphinperchlorat 20 in Gegenwart von Kaliumcyanid schlugen fehl.
- Erhitzen von 20 in reiner Essigsäure (1 Stunde; 100°; das UV/VIS-Spektrum in CH_3COOH entspricht demjenigen in CH_3OH) hatte keine Veränderung des UV/VIS-Spektrums zur Folge.
- Zugabe von ca. 10 Volumen% Trifluoressigsäure zu einer Acetonitril-Lösung von 20 führte zu einer Charakteristischen Veränderung des UV/VIS-Spektrums: Maxima bei 292 (D = 0.79) und 300 (D = 0.77) (Doppelmaximum), 332 (D = 0.49, flach) und 465 nm (D = 0.15, flach).
- Vorversuche zeigten, dass weder beim Erhitzen derartiger Lösungen (5 Stunden; 110°; in der Ampulle eingeschmolzen; Lösung im Argonstrom entgast) noch bei der Belichtung (4 Stunden; 40°; 2 x 200 W sichtbares Licht; in der UV-Zelle; Lösung im Argon-Strom entgast) wesentlich andere als auf die etwas abnehmende Azidität des Reaktionsmediums zurückführbare Veränderungen des UV/VIS-Spektrums erfolgten.
- Eine derartige Acetonitril/Trifluoressigsäure-Lösung wurde zu wässriger Natriumperchlorat-Lösung gegossen; dann wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, worauf im DC im wesentlichen ein Gemisch von Edukt und einer zweiten, gelben Substanz zu erkennen war (Silicagel; Methylenchlorid/Methanol = 10/1; RF = 0.40, gelbbraun, gleich wie Edukt; RF = 0.35, gelb). Das durch Chromatographie an Silicagel vom Edukt 20 getrennte, wahrscheinlich durch Anlagerung von Wasser an die 1,20-Doppelbindung entstandene, gelbe Produkt zeigte im UV/VIS-Spektrum (in CH_3OH) Banden bei 233 (D = 0.87, Schulter), 272 (D = 0.56), 310 (D = 0.56) und 320 (D = 0.54) (Doppelmaximum) und 454 nm (D = 0.32); dieses Spektrum ging nach Zugabe von einem Tropfen Trifluoressigsäure zur UV-Lösung langsam wieder in dasjenige des Eduktes 20 über. - Auf eine weitere Untersuchung des so entstandenen Produktes wurde verzichtet.
- Zugabe von überschüssiger Kalium-tert.butanolat-Lösung zu einer nicht entgasten, methanolischen UV-Lösung von 20 führte innerhalb von ca. 20 Minuten zu einer irreversiblen Veränderung des Spektrums, möglicherweise zurückzuführen auf teilweise Oxydation zum Nickel(II)-octamethylcorphin 17.

Bemerkung

Es gelang S. Farooq[46], den reduzierten Nickel(II)-Komplex 20 durch Behandlung mit Osmiumtetroxid in ein kristallines Diol und dieses durch anschliessende Behandlung mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol in den unten abgebildeten, kristallinen Keto-nickel(II)-Komplex überzuführen. Versuche zur thermischen und photochemischen Decarbonylierung dieses Komplexes unter Bildung eines Corrin schlugen indessen fehl.





9

$C_{28}H_{35}N_4ZnCl$
MG 528.44

21

$C_{28}H_{37}N_4ZnBr$
MG 574.92

1)

43 mg (0.081 mMol; Lsm. unkorr.) Chlorzink(II)-octamethylcorphin 9 wurden in 25 ml Methanol *) gelöst, mit 2.5 ml Essigsäure *) und anschliessend mit 9 g frisch gewaschenen[2] Zink-Granaln versetzt und unter Stickstoff in einem mit Serum-Kappe versehenen Kolben[3] während 220 Minuten bei 50° gerührt. Die

1) Die Struktur 21 ist durch die spektroskopischen Daten dieses Komplexes nicht vollständig gesichert.

2) Kurz mit konzentrierter Salzsäure, dann mit Wasser und schliesslich mit Methanol gewaschen.

3) Die Serum-Kappe wurde mit Kupferdraht fixiert; der entstehende H_2-Ueberdruck wurde von Zeit zu Zeit mit Hilfe einer Spritze gesenkt.

Reaktion wurde verfolgt, indem mit der Spritze Proben von jeweils 30 µl entnommen, auf 3.0 ml verdünnt (mit CH_3OH) und UV/VIS-spektroskopisch untersucht wurden. Nach 210 Minuten lag das langwelligste Maximum bei 512 nm (D = 0.27), lag das Maximum im UV bei 343 (D = 0.87) resp. 334 nm (D = 0.82) (Doppelmaximum) und war die Bande bei 303 nm praktisch völlig verschwunden. Es wurde auf RT abgekühlt, durch D4 filtriert, am Rotationsverdampfer völlig eingeengt und am HV bei RT während drei Stunden getrocknet. Dann wurde in Methylenchlorid gelöst (es blieb ein rötlich-weisser Rückstand) und jeweils unter Zugabe von Eis einmal gegen 25 ml 40 % Kaliumbromid-Lösung *), der 1 ml gesättigte Kaliumbicarbonat-Lösung *) zugesetzt worden war, einmal gegen 25 ml Kaliumbromid-Lösung *) und einmal gegen 25 ml ca. 1 % Kaliumbromid-Lösung *) ausgeschüttelt. Es wurde zweimal mit Methylenchlorid nachgewaschen. Die organischen Phasen (total 90 ml) wurden durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer eingeengt, mit trockenem Benzol *) versetzt und völlig eingeengt, während drei Stunden bei RT am HV getrocknet, wieder in Methylenchlorid *) gelöst, durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer völlig eingeengt und wiederum bei RT am HV getrocknet. Der dunkelrote, glasig erstarrte Rückstand wog 48 mg. Er zeigte im DC (Silicagel/1 % KBr; Essigester) nebst dem roten, im hinteren Teil ganz schwach dunkler gefärbten Hauptfleck vom RF 0.66 eine minime, am Start stehenbleibende, gelbe Verunreingigung und liess sich wie folgt direkt kristallisieren: angelöst mit 8 Tropfen Aethanol *); die Kristallisation setzte nach kurzem Schwenken ein und wurde durch Zugabe von 16 Tropfen Hexan *) und Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht vervollständigt. Die so erhaltenen, roten Kristalle von Bromozink(II)-18,19-dihydro-octamethylcorphin 21 wogen nach dem Trocknen bei RT am HV über Nacht 25 mg (54 %; Lsm. unkorr.) und stimmten im DC und im UV- und IR-Spektrum gut mit dem zur Analyse gebrachten Material überein. Aus der völlig eingeengten Mutterlauge liessen sich auf gleiche Weise nochmals 10 mg (21 %; Lsm. unkorr.; bei RT am HV über Nacht getrocknet) 21 kristallisieren, das im UV- und IR-Spektrum gleichfalls gut mit dem zur Analyse gebrachten Material übereinstimmte. Die beiden Kristallisate wurden vereinigt dreimal (etwas verlustreich) aus Aethanol *)/Hexan *) umkristallisiert, während fünf Tagen bei RT am HV getrocknet und charakterisiert.

Bromozink(II)-18,19-dihydro-octamethylcorphin 21:

$C_{28}H_{37}N_4ZnBr$[1] + 1.0 Mol C_2H_5OH + 0.5 Mol H_2O	ber.	C 57.19 %	H 7.04 %	N 8.89 %
	gef.	57.09	6.92	8.91
Smp.	ca. 225° Zers. (unter Vakuum eingeschmolzen)			
UV nm (ε)[2] C_2H_5OH	223 (7300, schwache Schulter), 243 (7100, schwache Schulter), 252 (10000, schwache Schulter), 273 (19000, breit), 286 (18300), 302 (20900), 333 (37300) und 343 (40400) (Doppelmaximum), 385 (4250, sehr			

1) Aethanol im NMR der nicht mit $CHCl_3$ abgedampften Probe sichtbar.

2) ε-Werte entsprechend der Analyse korrigiert.

flache Schulter), 413 (2800, sehr flache Schulter), ca. 493 (10700, sehr flache Schulter), 511 (11900), ca. 540 (8500, sehr flache Schulter).
Zugabe von 1 Tropfen CF_3COOH zu 10 ml dieser Lösung hatte keine Veränderung des Spektrums zur Folge.

IR cm^{-1}
$CHCl_3$ 1.6 %

3620 w[1], 3010 m, 2970 s, 2930 m, 2905 m, 2870 m, 1618 s, 1570 s, 1539 s, 1509 s, 1462 m, 1423 m, 1405 m, 1385 m, 1366 m, 1350 s, 1300 m, 1286 m, 1272 m, 1145 m, 1126 s, 1045 w, (breit), 980 w, 949 w, 877 w, 605 w

NMR ppm[2]
$CDCl_3$

0.86 (singulettoid/ca. 1 H), 1.02 (s/geschätzt 1 H), 1.13 (s), 1.20 (s), 1.26 (s), 1.28 (s), 1.32 (s) (zusammen 24 H), ca. 1.59 (m) und 1.68 (s, breit, H_2O?) (zusammen 2 H), ca. 2.16 (m/1 H), 2.33 - 3.00 (m/6 H), ca. 3.75 (sehr breites m/ca. 0.5 H), ca. 4.45 (sehr breites m/ca. 0.5 H), 4.80 - 5.80 (m/4 H; mit herausragenden s bei 5.21, 5.25 und 5.28)

MS m/e[3]
100°

574 (7 %), 573 (5 %), 572 (8 %, M^+/Zn^{64}, Br^{79}), 571 3 %), 570 (3.5 %, $M^+ - H_2/Zn^{64}$, Br^{79}), 498 (10 %), 497 (32 %), 496 (35 %), 495 (69 %), 494 (54 %), 493 (100 %, $M^+ - Br/Zn^{64}$), 492 (52 %, $M^+ - HBr/Zn^{64}$), 491 (63.5 %, $M^+ - Br - H_2/Zn^{64}$), 481 (15 %), 480 (24.5 %), 479 (30 %), 478 (35 %), 477 (37.5 %, $M^+ - HBr - CH_3/Zn^{64}$), 476 (34.5 %), 475 (17 %), 465 (10.5 %), 464 (11.5 %), 463 (16 %, $M^+ - Br - C_2H_6/Zn^{64}$), 462 (14.5 %), 461 (16 %), 460 (11 %), 447 (11.5 %, $M^+ - HBr - CH_3 - C_2H_6/Zn^{64}$), 431 (11.5 %, $M^+ - HBr - H - 2C_2H_6/Zn^{64}$) 4.17 (10 %, $M^+ - HBr - CH_3 - 2C_2H_6/Zn^{64}$), 246 (17 %, $M^{2+} - HBr/Zn^{64}$) + Isotopenpiks, 239 (21.5 %, $M^{2+} - Br - CH_3/Zn^{64}$) + Isotopenpiks, 231 (16.5 %, $M^{2+} - HBr - C_2H_6/Zn^{64}$) + Isotopenpiks, 223 (17.5 %, $M^{2+} - HBr - CH_4 - C_2H_6/Zn^{64}$) + Isotopenpiks, 208 (15 %),

DC

Silicagel/1 % KBr; Essigester; RF = 0.68

---

1) Vgl. 1) Seite 137.

2) Die Probe vor der Aufnahme mehrfach mit $CHCl_3$ abgedampft. Wegen des pentakoordinierten Zentralions ist 21 ein Gemisch zweier diastereomerer Enantiomerenpaare. Zusätzlich kann eine geringe Verunreinigung aufgrund dieses nicht durchsichtig interpretierbaren Spektrums nicht ausgeschlossen werden.

3) Aufgenommen auf Hitachi RMU/6M. Oberhalb m/e = 200 sind alle Piks mit Intensitäten >10 % angegeben.

21 war in der Hoffnung, das grosse Anion werde ein Diastereomeres eindeutig begünstigen, als Bromid isoliert worden. Das NMR-Spektrum weist indessen deutlich auf das Vorliegen eines Diastereomerengemisches hin. Versuchsweise seien die Signale zugeordnet: Die Singulette zwischen 1.13 und 1.32 ppm rühren von den je acht diastereotopen Methylgruppen der beiden Isomeren her, die um 1.59 und 2.16 ppm zentrierten Multiplette von den Methylenprotonen an C_{18} und das Multiplett zwischen 2.33 und 3.00 ppm von den übrigen, allylisch gebundenen Methylprotonen. Die sehr breiten Multiplette um 3.75 und um 4.45 ppm (je ca. 0.5 H) sind den angulär gebundenen Protonen an C_{19} zuzuordnen; sie stellen je den X-Teil eines ABXY-Systems dar. Aus der Integration dieser beiden Signale leitet sich ein Diastereomerenverhältnis von ca. 1:1 ab. Die olefinisch gebundenen Protonen sollten prinzipiell zu sechs Singuletten und zu zwei Multipletten Anlass geben. Allerdings scheint je eines der an C_5, C_{10} oder C_{15} gebundenen olefinischen Protonen der beiden Isomeren stark und eines schwach durch allylische Kopplung verbreitert zu sein. Die drei herausragenden Singulette um 5.2 bis 5.3 ppm entsprechen somit je zwei Methinprotonen der beiden Diastereomeren und das breitere, überlagerte Signal um 4.96 ppm den beiden restlichen, stärker allylisch gekoppelten olefinischen Protonen. Die Gruppe von Signalen oberhalb 5.3 ppm schliesslich ist den verbleibenden Methin-Protonen an C_{20} zuzuordnen (Y-Teil des ABXY-Systems). Da eine genaue Zuordnung aller Signale nicht möglich ist, kann eine gerine Verunreinigung der Probe nicht ausgeschlossen werden.

Erfahrungen aus orientierenden Versuchen

- Das durch cyclische Voltametrie an einer Hg-Elektrode bestimmte, erste Reduktionspotential des Chlorozink(II)-Komplexes 9 in Acetonitril beträgt -1.55 V[1)2)]. Durch Zugabe verschiedener Säuren wird es stark in positiver Richtung verschoben (möglicherweise aufgrund der Abspaltung von Chlorid).
- Praeparative, elektrochemische Reduktion von 60 mg Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 (30 ml CH_3CN, 0.1 N an Tetrabutylammoniumperchlorat; in Gegenwart von 1.2 g Pivalinsäure; - 1.2 V; Hg-Elektrode; Referenz: 0.1N Hg_2Cl_2) bei RT führte innerhalb von 9 Stunden aufgrund des UV/VIS-Spektrums der Lösung praktisch quantitativ zum Dihydro-Komplex 21. Nach Ausfällen des Elektrolyten, Absublimieren der Hauptmenge der Säure bei RT, wässriger Aufarbeitung mit Kaliumbicarbonat- und Kaliumbromid-Lösung, Chromatographie an Silicagel, dem 1.5 % KBr und 5 % H_2O beigemischt worden waren, mit Essigester und anschliessender wässriger Aufarbeitung mit Kaliumbromid-Lösung resultierten 36 mg (60 %) eines nicht-kristallinen Produktes[3)], das in den spektroskopischen Daten (Uv, IR, NMR, MS) und im DC fast völlig mit dem später durch Reduktion mit Zink (vgl. den oben ausführlich beschriebenen Ansatz) erhaltenen Produkt 21 übereinstimmte.
- Abbrechen der Reaktion von Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 mit überschüssigem Natriumborcyanhydrid in Trifluoraethanol bei 0° nach ca. einer Stunde

1) Referenz: 0.1 N Hg_2Cl_2. Vergleichsweise wurde für Nickel(II)octamethylcorphinperchlorat 17 das erste Reduktionspotential unter den gleichen Bedingungen gemessen: -1.03 V.

2) Die elektrochemischen Experimente wurden von B. Kräutler[58] ausgeführt resp. überwacht. Ich möchte ihm an dieser Stelle herzlich danken.

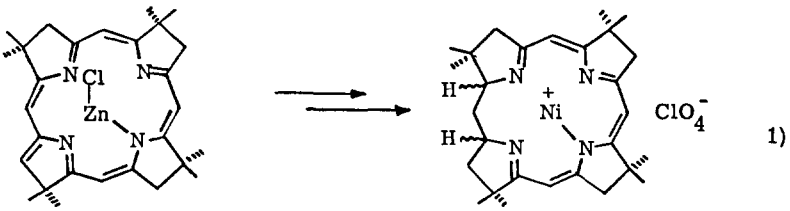
3) Es gelang erst später, 21 zu kristallisieren.

(vgl. den nachfolgend beschriebenen Ansatz zur Herstellung von Tetrahydrocorphin - Derivaten) führte zu einem Gemisch, aus welchem aufgrund des UV/VIS-Spektrums unreines 21 in geringer Ausbeute durch Chromatographie an Silicagel mit Essigester und anschliessende wässrige Aufarbeitung (in nicht kristalliner Form[3]) erhalten werden konnte.

- Wie der Nickel-Komplex 20 scheint der Zink-Komplex 21 bei Behandlung aprotischer, mit Trifluoressigsäure angesäuerter Lösungen mit Wasser, dieses sehr leicht anzulagern.

Bemerkung

Aufgrund von MS, UV/VIS- und IR-Spektrum der Produkte scheint es S. Farooq[46] zwar gelungen zu sein, 21 analog wie den Nickel-Komplex 20 in ein Diol und dieses in nicht kristallines Chlorozink(II)-20-keto-1,18,19,20-tetrahydro-octamethylcorphin überzuführen, allerdings unter grossen Schwierigkeiten und nur in sehr geringer Ausbeute. Da Vorversuche keine Hinweise auf eine thermische oder photochemische Decarbonylierung zu einem Zink-corrin - Komplex ergaben, wurde diese Reaktionsfolge nicht weiter untersucht.



1)

9

$C_{28}H_{35}N_4ZnCl$
MG 528.44

22

$C_{28}H_{39}N_4NiClO_4$
MG 589.81

Zu 27.5 mg (0.052 mMol; Lsm. unkorr.) Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 in 5.0 ml Trifluoraethanol *) wurden bei 0° unter Stickstoff 180 mg (2.85 mMol) gereinigtes Natriumborcyanhydrid *) gegeben. Es wurde bei 0° unter Stickstoff gerührt. Nach 3 3/4 Stunden zeigte eine Probe[2]) aus dem Reaktionsgemisch folgen-

1) Der beschriebene Ansatz stellt keine optimierte Praepartion von 22 dar.

2) 5 µl aus dem Reaktionsgemisch verdünnt mit 3.0 ml Aethanol *).

des UV/VIS-Spektrum: Maxima bei 264 (D = 0.39), 319 (D = 0.68), 478 (D = 0.19) und 503 (D = 0.21) (Doppelmaximum). Nach vier Stunden wurde mit 10 ml auf 0° vorgekühltem Aethanol *) verdünnt und in einen Scheidetrichter mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung *), 50 ml Methylenchlorid und Eis gegen je 50 ml gesättigte Kochsalzlösung*) ausgeschüttelt und zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid nachgewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer eingeengt, mit trockenem Benzol *) versetzt, völlig abgedampft, wieder in Methylenchlorid *) gelöst, filtriert, eingeengt und an einer Merck-Dickschichtplatte chromatographiert (Silicagel; Methylenchlorid/Methanol = 10/1; die Chromatographierwanne mit Argon gefüllt). Die orange, im UV-Licht gelb fluoreszierende Zone vom RF 0.25 - 0.34, welche vom in grösster Menge gebildeten, roten Nebenprodukt (RF 0.34 - 0.38) nur unscharf getrennt war, wurde abgekratzt, auf der Nutsche mit kristallinem Natriumchlorid *) vermengt und mit Methanol *) eluiert. Die orange methanolische Lösung wurde am Rotationsverdampfer völlig eingeengt; der Rückstand wurde in Methylenchlorid (+ einige Tropfen Methanol) gelöst und zweimal gegen je 75 ml gesättigte Kochsalzlösung *) und etwas Eis ausgeschüttelt. Es wurde zweimal mit Methylenchlorid nachgewaschen; die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert, eingeengt, mit trockenem Benzol *) versetzt, zur Trockne abgedampft, wieder in Methylenchlorid *) gelöst, filtriert, am Rotationsverdampfer völlig eingeengt und bei RT am HV während 12 Stunden getrocknet. Der orange Rückstand (Chlorozink(II)-1,18,19, 20-etrahydro-octamethylcorphin 23[1]) wog 14.5 mg und zeigte im DC (Silicagel; Methylenchlorid/Methanol = 10/1) nebst dem gelborangen, im UV-Licht (366 nm) stark hellgelb fluoreszierenden Hauptfleck vom RF 0.31 eine schwache, rote, im UV-Licht nicht fluoreszierende Verunreinigung vom RF 0.38 und im UV/VIS-Spektrum folgende Maxima: (C_2H_5OH): 263 (D = 0.70), 319 (D = 1.29), 477 (D = 0.42) und 502 nm (D = 0.44)[2]).

Zur Dekomplexierung wurde der rohe Komplex 23 in 2 ml Acetonitril *) gelöst, mit 0.2 ml Trifluoressigsäure *) versetzt und bei RT unter Stickstoff während 5 Minuten stehen gelassen. Die Lösung färbte sich dabei sofort tiefgelb. Sie wurde in einen Scheidetrichter mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung *), 50 ml Methylenchlorid und etwas Eis gegeben, ausgeschüttelt, noch zweimal gegen gesättigte Kochsalzlösung *) und Eis ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen wurden zweimal mit Methylenchlorid gewaschen; die organischen Phasen wurden vereinigt, durch Watte filtriert, mit Benzol *) versetzt, am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt und bei RT am HV kurz getrocknet. Dieses Procedere (Lösen in Acetonitril etc.) wurde einmal wiederholt. Nach zweistündigem Trocknen bei RT am HV wog der orange Rückstand (1,18,19,20-Tetrahydro-octamethylcorphiniumchlorid 24[3]) 12 mg. Er zeigte im UV/VIS-Spektrum (in C_2H_5OH) folgende Maxima: 259 (D = 0.72), 309 (D = 1.36), 338 (D = 0.44, sehr flach), 478 (D = 0.56) und 497 nm (D = 0.64) (Doppelmaximum).

---

1) Es wurde nicht versucht, 23 kristallin darzustellen.

2) Dieses Spektrum ist demjenigen des von J. Gleason[60] synthetisierten Chlorozink(II)-1,2,2,7,7,12,12,17,17-nonamethylcorrins verblüffend ähnlich.

3) Es wurde nicht versucht, 24 zu kristallisieren oder weiter zu charakterisieren.

Zur Komplexierung mit Nickel wurde die rohe Verbindung 24 in 5 ml Acetonitril *) gelöst, mit einem Ueberschuss (157 mg) Nickel(II)-acetat *) versetzt und bei 70° unter Stickstoff eine Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und mit 50 ml Methylenchlorid in einen Scheidetrichter mit 50 ml 10 % Natriumperchloratlösung *) und etwas Eis transferiert. Es wurde total dreimal gegen 10 % Natriumperchloratlösung *) und Eis ausgeschüttelt und zweimal mit Methylenchlorid nachgewaschen. Die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert, am Rotationsverdampfer eingeengt, mit Benzol *) versetzt und zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde wieder in Methylenchlorid *) gelöst, filtriert, völlig eingeengt und bei RT am HV über Nacht getrocknet. Dabei wurden 17 mg braunoranges Material erhalten, das durch Chromatographie an einer Merck-Dickschichtplatte (Silicagel; Methylenchlorid/Essigester = 2/1) gereinigt wurde. Die von den weniger weit wandernden Nebenprodukten knapp getrennte, gelbe Hauptfraktion (RF 0.20 - 0.36) wurde herausgekratzt, auf der Nutsche mit kristallinem Natriumperchlorat *) vermengt und mit Methanol *) vom Silicagel gelöst. Die methanolische Lösung wurde zur Trockne abgedampft; der Rückstand wurde in Methylenchlorid gelöst und zweimal gegen 10 % Natriumperchloratlösung *) ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen wurden noch zweimal mit Methylenchlorid gewaschen, die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert und vereinigt nach Zugabe von trockenem Benzol *) am Rotationsverdampfer völlig eingeengt und bei RT am HV über Nacht getrocknet. Der Rückstand wurde wieder in Methylenchlorid *) gelöst, filtriert, zur Trockne abgedampft und bei RT am HV 5 Stunden getrocknet. Er war im DC (Silicagel; Methylenchlorid/Essigester = 2/1; RF = 0.22) einheitlich und wog 9.5 mg. Aus Methylenchlorid *)/Essigester *)/Hexan *) kristallisierten davon 7.5 mg (24.5 % bezgl. 9; Lsm. unkorr.; 15 Stunden bei RT am HV getrocknet) Nickel(II)-1,20,18,19-tetrahydro-octamethylcorphin-perchlorat 22, das im DC (siehe oben) einheitlich war und im UV/VIS-Spektrum gut mit dem charakterisierten Material übereinstimmte. Die schönen, orangen Kristalle wurden mit 2.5 mg reinem, aus einem Vorversuch stammendem 22 vereinigt, zweimal wie oben umkristallisiert, drei Tage bei RT am HV getrocknet und zur Charakterisierung gebracht.

Nickel(II)-1,18,19,20-tetrahydro-octamethylcorphin-perchlorat 22[1]:

UV nm (ε)[2] C_2H_5OH	227.5 (22900, Schulter der Endabsorption), 240 (17800, Schulter der Endabsorption), 260 (10600), 308 (16950, Schulter), 320 (22750), 335 (12300, steile Schulter), 381 (3500, flache Schulter), 394 (4000, flache Schulter), 455 (10700), 502 (3900, Schulter).
	Das Spektrum wird weder durch Zugabe von 2 Tropfen Trifluoressigsäure noch durch anschliessende Zugabe von 5 Tropfen Triaethylamin zu 3 ml dieser Lösung verändert.
IR cm^{-1} $CHCl_3$ 5 %	3010 m, 2970 m, 2930 m, 2875 w, 1645 m, 1573 s, 1554 m, 1521 s, 1467 m, 1429 w, 1389 w, 1370 s,

1) Vgl. die Diskussion Seite 144.

2) Zur Berechnung der ε-Werte wurde der NMR-spektroskopisch bestimmte CH_2Cl_2-Gehalt berücksichtigt.

	1362 m, 1320 w, 1302 m, 1281 m, 1265 s, 1180 m, 1166 w, 1148 m, 1125 s, 1090 s (breit), 1030 w, 1011 w, 992 w, 977 w, 966 w, 940 w, 918 w, 845 w, 830 w, 661 w, 624 m
NMR ppm[1] $CDCl_3$	1.04 (s, CH_3), 1.07 (s, CH_3), 1.09 (s, CH_3), 1.18 (s, CH_3), 1.24 (s, CH_3), 1.31 (s, CH_3), 1.39 (s, CH_3), 1.41 (s, CH_3) (zusammen 24 H), 1.50 - 1.87 (m/3.1 H, inkl. ca. 0.5 Mol H_2O?), 1.98 - 2.26 (m/2 H), 2.62 (singulettoid/ca. 0.1 H), 2.72 (s/ca. 1.9 H), 2.79 (s, verbreitert/ca. 1.8 H), 2.93 (s, an der Basis verbreitert/ca. 2.1 H), 3.02 (s/ca. 0.2 H), 3.53 und 3.65 (2 doublettoide m/zusammen 1 H), 3.70 - 4.23 (m/1 H), 5.69 (s/1 H), 5.79 (s, verbreitert/1 H), 5.85 (singulettoid/ca. 0.1 H), 6.04 (s/1 H); ferner: 5.30 (s, CH_2Cl_2/ca. 0.95 H)[2]
	Entkopplungsexperimente zeitigten die folgenden Resultate: Einstrahlung im Zentrum des m bei 3.70 - 4.23 ppm hatte Veränderung beider m (1.50 - 1.87 und 1.98 - 2.26 ppm) zur Folge und ebenso Einstrahlung zwischen den beiden doublettoiden Signalen bei 3.53 resp. 3.65 ppm. Bei Einstrahlung im Zentrum des m bei 1.98 - 2.26 erfolgten Veränderungen im m bei 3.70 - 4.23 und traten anstelle der doublettoiden Signale bei 3.53 resp. 3.65 ppm zwei s auf; bei Einstrahlung im Zentrum des m bei 1.50 - 1.87 ppm erfolgten gleichfalls Veränderungen im m bei 3.70 - 4.23 und fielen die Signale um 3.53 resp. 3.65 ppm zu einem breiten, singulettoiden Signal zusammen.
MS m/e[3] 160^o	488 (16 %, M^+- $HClO_4/Ni^{58}$), 477 (8.5 %, 7.5 %), 476 (16.5 %, 13.5 %), 475 (45 %, 43 %), 474 (33 %, 30 %), 473 (100 %, 100 %, M^+- $HClO_4$ - CH_3/Ni^{58}), 457 (13 %, M^+- $HClO_4$ - H - C_2H_6/Ni^{58}), 443 (12.5 % M^+- $HClO_4$ - CH_3 - C_2H_6/Ni^{58}), 244 (15 %, M^{2+}- $HClO_4/Ni^{58}$), 236 (11.5 %, M^{2+}- $HClO_4$ - CH_4/Ni^{58}), 229 (18, M^{2+}- $HClO_4$- C_2H_6/Ni^{58}), 221 (11.5 %), 214 (10.5 %)
DC	Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 10/1; RF = 0.42
	Silicagel *); Methylenchlorid/Essigester = 2/1; RF = 0.24

1) Vgl. die Diskussion Seite 144.

2) Dieses Signal verschwindet, wenn die Probe vor der Aufnahme mit $CHCl_3$ abgedampft wird.

3) Aufgenommen mit Hitachi RMU/6M. Zur Berechnung der Intensitäten sind Piks unterhalb m/e = 73 nicht berücksichtigt worden. Oberhalb m/e = 200 sind alle Piks > 10 % angeführt. Für die Basis-Pikgruppe sind unterstrichen die aus der natürlichen Isotopen-Häufigkeit berechneten Intensitäten angegeben.

Die Strukturzuordnung zum Nickel(II)-Komplex 22 basiert auf folgenden Beobachtungen: Die langwelligste Bande im UV/VIS-Spektrum ist gegenüber derjenigen des Nickel(II)-Komplexes 20 um fast 10 nm hypsochrom verschoben. Das Massenspektrum ist in voller Uebereinstimmung mit der Erwartung für einen Tetrahydro-nickel(II)-octamethylcorphin - Komplex. Das NMR-Spektrum zeigt nebst den acht von den Methylgruppen herrührenden Singuletten bei hohem Feld und den drei Paaren allylischer Methylenprotonen herrührenden Signalen zwischen 2.72 und 3.02 ppm zwei Multiplette bei relativ hohem Feld (1.50 - 1.87 resp. 1.98 - 2.26 ppm), welchen je zwei Protonen, aufgrund der Entkopplungsexperimente jeweils eines der C_{18}- und der C_{20}- Methylengruppe, zuzuordnen sind. Das an C_1 gebundene, anguläre Proton gibt Anlass zu zwei doublettierten Signalen bei 3.53 resp. 3.65 ppm und das an C_{19} gebundene erscheint als kompliziertes Multiplett um 4 ppm. Von den drei Singuletten olefinischer Protonen schliesslich ist eines (bei 5.79 ppm, vermutlich das Proton an C_{15}) deutlich durch allylische Kopplung verbreitert.

Die problemlose, vollständige Kristallisation und das NMR-Spektrum des Komplexes 22 weisen auf das Vorliegen eines einheitlichen Enantiomerenpaares hin[1]. Allerdings kann aufgrund der angegebenen Daten nicht entschieden werden, ob 22 die 1R,19R- (resp. 1S,19S-) oder die 1R,19S- (resp. 1S,19R-) Konfiguration besitzt.

7. Anhang

Pyrolyse von 2,2,7,7,12,12,17,17 Octamethylcorphin - Derivaten

Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9, Palladium(II)-octamethylcorphin-chlorid 6d und Octamethylcorphinium-chlorid 16a wurden in der Hoffnung, 2,2,7,7,12,12,17,18-Octamethyl-2,3,7,8,12,13-hexahydroporphin - Derivate zu isolieren, pyrolysiert. Es gelang indessen nur im Falle der Verbindung 6d, in geringer Ausbeute ein kristallines Produkt zu isolieren, welches zudem offenbar einen zum Hypochlorin - Derivat[2] oxydierten Komplex darstellte.

---

1) Die NMR-Signale bei 3.02 (0.2 H) und bei 5.85 ppm (0.1 H) können als Hinweis auf das Vorliegen einer geringen Menge des diastereomeren Komplexes aufgefasst werden.

2) Ein 2,3,7,8-Tetrahydroporphin - Derivat (in der Lit. oft auch als a-Tetrahydroporphin oder iso-Bakteriochlorin bezeichnet) .

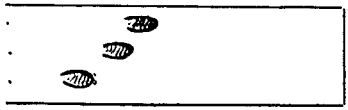
Anionen-Austausch 6a → 6c → 6d

6a: $C_{28}H_{35}N_4PdClO_4$
6c: $C_{28}H_{35}N_4PdI$
6d: $C_{28}H_{35}N_4PdCl$

Man zog es vor, für die Pyrolyse des Palladium(II)-octamethylcorphins 6 ein Komplex-Salz mit nicht oxydierendem Anion einzusetzen. Deshalb versuchte man, das Perchlorat 6a ins Chlorid 6d überzuführen. Ueberraschenderweise bereitete der direkte Austausch 6a → 6d erhebliche Mühe: 7maliges Ausschütteln von 200 mg 6a in Methylenchlorid gegen je 100 ml ges. Kochsalzlösung *), die 1 % 1N Salzsäure *) enthielt, und anschliessendes 2maliges Ausschütteln gegen je 100 ml ges. Kochsalzlösung *) lieferte ein ca. 1/1 - Gemisch von 6a und 6d (DC:Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 9/1; 6a RF 0.54; 6d RF 0.30), welches sich chromagraphisch trennen liess. Auf dem Umweg über das Jodid 6c gelang dann der Austausch, ohne dass eine chromatographische Reinigung des Produktes erforderlich war:

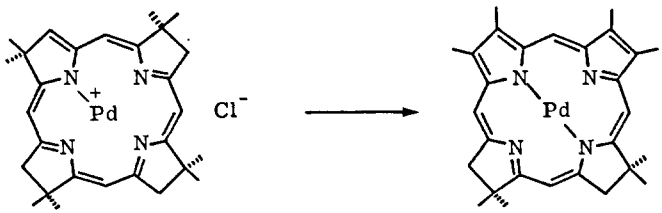
112 mg (0.177 mMol; Lsm. unkorr.) 6a[1)] wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und dreimal gegen je 50 ml 37 % Natriumjodid-Lösung *) und anschliessend zweimal gegen Wasser ausgeschüttelt. Es wurde zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid nachgewaschen; die organischen Phasen wurden durch Watte filtriert und kombiniert. Das so erhaltene Jodid 6c[1)2)] wurde durch 6maliges Ausschütteln gegen je 250 ml ges. Natriumchlorid-Lösung *) (die organischen Phasen zweimal mit 150 ml Methylenchlorid gewaschen) direkt ins Chlorid 6d[1)] übergeführt. Die organischen Phasen wurde durch Watte filtriert, mit Benzol versetzt, zur Trockne abgedampft, wieder in Methylenchlorid *) gelöst, filtriert, abgedampft und aus Methylenchlorid *)/Essigester *) kristallisiert. Es resultierten 79 mg (79 %; Lsm. unkorr.) DC-reines, (siehe oben), im UV/VIS-Spektrum (auch nach Zugabe von Trifluoressigsäure) mit dem Edukt 6a übereinstimmendes Palladium(II)-octamethylcorphin-chlorid 6d.

1) DC: Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 10/1



kristallines 6a (orange)
rohes 6c (")
rohes 6d (")

2) In einem andern Ansatz war 6c aus Methylenchlorid/Essigester kristallisiert worden.



6d

$C_{28}H_{35}N_4PdCl$
MG 569.47

25

$C_{28}H_{32}N_4Pd$
MG530.99

50 mg (0.088 mMol; Lsm. unkorr.) Palladium(II)-octamethylcorphin-chlorid 6d wurden in 50 ml Methylenchlorid *) gelöst, mit 500 mg Silicagel *) versetzt, am Rotationsverdampfer völlig eingeengt und am HV bei RT eine Stunde getrocknet. Die so am Silicagel adsorbierte Substanz wurde in drei gleiche Portionen in drei Röhrchen gegeben (Durchmesser 9 mm, Länge ca. 7 cm) und durch dreimaliges Evakuieren am HV und anschliessendes Belüften mit Argon entgast. Schliesslich wurden die Röhrchen unter Vakuum zugeschmolzen und völlig in ein auf 200 bis 202° thermostatiertes Bad eingetaucht. Nach 18stündigem Erhitzen wurden die Röhrchen aus dem Bad genommen, abgekühlt, äusserlich gewaschen und in einem Plastiksach (Plastic Glove-bag) unter Stickstoff geöffnet. Der Inhalt wurde direkt auf die vorbereitete, unter Stickstoff aufgezogene Säule gegeben und chromatographiert (8 g Silicagel *); Höhe der Säule 16 cm; aufgezogen mit Methylenchlorid/Hexan = 1/2, durch welches während 15 Minuten Stickstoff geleitet worden war; durch die Vorlage-Gefässe ständig einen schwachen Stickstoffstrom geleitet). Die mit Methylenchlorid/Hexan = 1/2 eluierten, rasch wandernden, brillant roten Fraktionen 1 bis 3 (zusammen 50 ml) stimmten im UV gut mit kristallinem 25 überein (UV-spektroskopisch bestimmte Ausbeute: 35 % 1)). Sie wurden am Rotationsverdampfer eingeengt, am HV bei RT während 1 1/2 Stunden getrocknet, gewogen (13 mg) und (möglichst unter Stickstoff) aus Methylenchlorid *)/Hexan *)kristallisiert. Die schön roten Kristalle wurden mit Hexan gewaschen und wogen nach dreistündigem Trocknen bei RT am HV 10.5 mg (22.5 %; Lsm. unkorr.). Sie stimmten im UV- und im IR-Spektrum gut mit dem zur Analyse ge-

1) Bestimmt anhand der scharfen Banden bei 382.5 nm und 579 nm und der ε-Werte des Analysenmaterials in $CHCl_3$.

brachten Material überein. Aus der Mutterlauge liessen sich weitere 2.5 mg kristallines 25 gewinnen.

Mit Methylenchlorid/Hexan liessen sich aus der Chromatographie nur noch Spuren von (vermutlich oxidiertem), schwach blauem Material gewinnen. Mit Methylenchlorid/Methanol = 3/1 liessen sich dann 27 mg eines unreinen, gelben Produktes eluieren, welches nach Dickschicht-chromatographischer Reinigung (an Silicagel *); Methylenchlorid/Methanol = 10/1; RF = 0.1 - 0.21; zusammen mit 50 mg Material gleicher Qualität aus früheren Ansätzen chromatographiert) ein praktisch DC-reines (Silicagel; Methylenchlorid/Methanol = 10/1; RF = 0.28) Produkt lieferte (37 mg nach dreistündigem Trocknen bei RT am HV), das aber nicht kristallisiert werden konnte. Im UV (in CH_2Cl_2) zeigte dieses Produkt Maxima bei 270 (D = 0.60), 325 (D = 1.03) und 475 nm (D = 0.49). Das NMR-spektrum wies auf das Vorliegen eines Gemisches hin.

Die kristalline Fraktion wurde zusammengenommen mit 17.5 mg von kristallinem Material gleicher Qualität aus zwei früher (genau gleich) durchgeführten Ansätzen. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methylenchlorid *)/Hexan *), Waschen der Kristalle mit Hexan, Trocknen im Stickstoff-Strom und anschliessend während sechs Stunden bei RT am HV (keine Gewichtsabnahme gegenüber der fünf Minuten getrockneten Probe) gelangte dieses Material zur Charakterisierung. Die im NMR erkennbare, geringe Menge einer Verunreinigung konnte durch weitere dreimalige Umkristallisation aus einem andern Lösungsmittelgemisch (Methylenchlorid *)/ Aethanol *)) nicht abgetrennt, ja nicht einmal reduziert werden. Der Komplex 25 scheint sehr leicht oxydierbar zu sein; beim längeren Stehenlassen (auch im Kühlschrank) färbten sich dessen Lösungen langsam tiefblau.

Palladium(II)-2,2,7,7,12,13,17,18-octamethyl-2,3,7,8-tetrahydroporphin 25[1]:

$C_{28}H_{32}N_4Pd$[2] + 0.066 Mol CH_2Cl_2	ber.	C 62.82 %	H 6.04 %	N 10.44 %
	gef.	62.80	6.07 %	10.32
Smp.				

UV nm (ε)[3] $CHCl_3$: 278.5 (11500) und 286 (11400) (Doppelmaximum), 358 (35400, Schulter), 382.5 (61700), 516 (6900, flache Schulter), 537 (11800), 579 (46600), 599 (6400, Schulter), ca. 640 (ca. 1000, sehr flach auslaufende Schulter) (vgl. Fig. 43).

UV nm (ε)[3][4] C_2H_5OH: 279 (10900) und 287 (10600) (Doppelmaximum), 356 (37100, Schulter), 381 (67800), 510 (5800, flache Schulter), 536 (11900), 576 (49200), 595 (7200, Schulter), ca. 650 (ca. 1000, sehr flach auslaufende Schulter)

1) Das Produkt enthält geringe Mengen einer unbekannten Verunreinigung (vgl. das angegebene NMR-Spektrum).

2) Der CH_2Cl_2-Gehalt ist durch das NMR-Spektrum bestätigt.

3) Lösungsmittelgehalt (vgl. Analyse) zur Berechnung der ε-Werte korrigiert. Dieses Spektrum entspricht im Typ den aus der Lit.[59] bekannten Elektronenspektren von Isomerengemischen von Hypochlorin-Komplexen.

4) Aufgenommen mit Perkin-Elmer[402]. Die Probe löste sich in Aethanol erst beim Stehenlassen während einiger Tage.

IR cm^{-1} 1) $CHCl_3$ 1.6 %	u.a. 3000 m, 2960 m, 2920 m, 2860 m, 1651 m, 1619 s, 1570 m, 1535 w, 1512 m und 1501 m (Doppelmaximum), 1320 m, 1157 w, 1150 m, 943 m, 930 w
NMR ppm $CDCl_3$	1.74 (s, 2 gem. CH_3/6 H), 1.80 (s, 2 gem. CH_3/6 H), 2.95 (s, CH_3/3 H), 2.98 (s, CH_3/3 H), 3.10 (s, 2 CH_3/6 H), 4.00 (s, durch allylische Kopplung schwach verbreitert/2 H), 4.07 (s/2 H), 7.20 (s/1 H), 7.82 (s/1 H), 7.92 (s, durch allylische Kopplung schwach verbreitert/1 H), 8.89 (s/1 H); ferner Lösungsmittel- und Kontaminationssignale bei: 1.48 (s/ca. 0.5 H), 2.00 (s/ca. 0.5 H), 3.20 (singulettoid), 3.27 (s) und 3.36 (s) (zusammen ca. 1.9 H), 5.28 (s, CH_2Cl_2/ca. 0.13 H) (vgl. Fig. 44)
MS m/e 2)	535 (11.5 %, 11 %), 534 (37 %, 37.5 %), 533 (26 %, 24 %), 532 (80.5 %, 80.5 %), 531 (31.5 %, 28 %), 530 (100 %, 100 %, M^+/Pd^{106}), 529 (71.5 %, 74 %), 528 (40.5 %, 32 %), 520 (10 %), 519 (13 %), 518 (22.5 %), 517 (23.5 %), 516 (27 %), 515 (36.5 %, $M^+ - CH_3/Pd^{106}$), 514 (25 %), 513 (10.5 %), 504 (12 %), 503 (12 %), 502 (21 %), 501 (16 %), 500 (29 %, $M^+ - C_2H_6/Pd^{106}$), 499 (21 %), 498 (14 %), 488 (10 %), 487 (14 %), 486 (13.5 %), 485 (21 %, $M^+ - CH_3 - C_2H_6/Pd^{106}$), 484 (19 %), 483 (16.5 %), 474 (11 %), 473 (11 %), 472 (23.5 %), 471 (17 %), 470 (31 %, $M^+ - 2\ C_2H_6/Pd^{106}$), 469 (28.5 %), 468 (19 %), 266 (17 %), 265 1/2 (7 %), 265 (20 %, M^{2+}/Pd^{106}), 264 1/2 (15 %), 251 (16 %), 250 1/2 (8 %), 250 (21 %, $M^{2+} - C_2H_6/Pd^{106}$), 249 1/2 (15 %), 244 (10.5 %), 243 1/2 (13 %), 243 (15 %), 242 1/2 (19 %, $M^{2+} - CH_3 - C_2H_6/Pd^{106}$), 242 (19 %), 241 1/2 (13 %), 237 (11 %), 236 1/2 (11 %), 236 (23 %), 235 1/2 (17 %), 235 (31.5 %), 234 1/2 (28.5 %), 234 (21 %), 233 1/2 (11.5 %), 229 (10 %), 228 1/2 (12 %), 228 (15.5 %), 227 1/2 (17.5 %), 227 (19.5 %), 226 1/2 (14 %)

1) Aufgenommen mit Perkin-Elmer 257.

2) Es sind alle Signale mit Intensitäten > 10 % angegeben. Für das Molekularion sind die aus der natürlichen Isotopenverteilung berechneten Intensitäten unterstrichen angegeben.

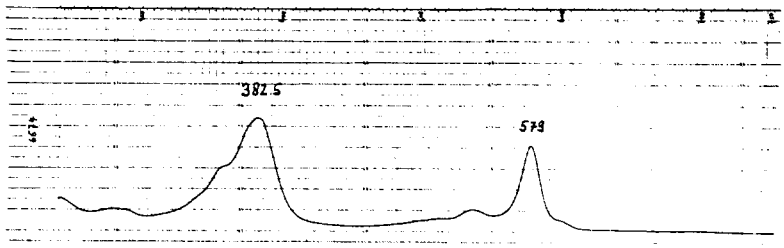


Fig. 43

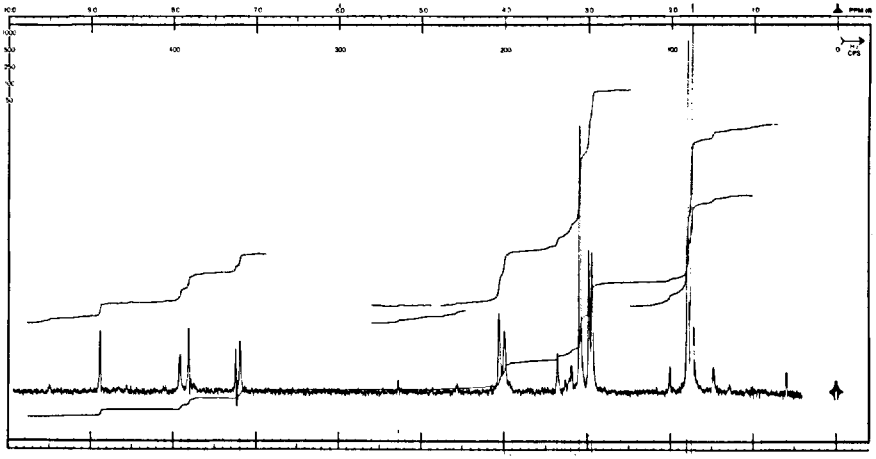
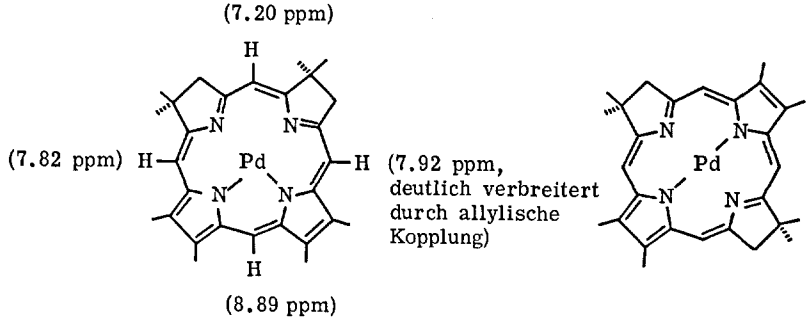


Fig. 44

Dass der Palladium-Komplex 25 wirklich die Oxydationsstufe eines Hypochlorins besitzt, folgt klar aus dessen Massenspektrum. Dass es sich um ein Hypochlorin und nicht um das nachfolgend gezeichnete Bakteriochlorin - Derivat handelt, ist aus dem NMR-Spektrum ersichtlich: Das nachfolgend gezeichnete Bakteriochlorin-Derivat würde ein Symmetrie-Zentrum besitzen; deshalb dürften nur drei von Methylgruppen herrührende Singulette, ein von den allylischen Methylengruppen herrührendes Singulett und zwei von olefinischen Protonen herrührende Singulette auftreten. Tatsächlich finden sich aber fünf Singulette von (acht) Methylgruppen, zwei singulettoide Signale von Methylenprotonen und vier Singulette von olefini-

schen Protonen. Diese letzteren vier Signale können aufgrund der lokalen, aromatischen Ringströme der Pyrrolringe und aufgrund der in einem Fall klar erkennbaren Linienverbreiterung durch allylische Kopplung eindeutig zugeordnet werden (vgl. die untenstehende Skizze).



Hypochlorin

Bakteriochlorin

Bemerkung

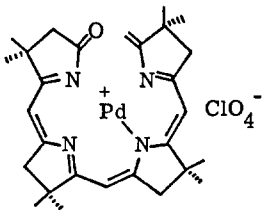
Chlorozink(II)-octamethylcorphin 9 scheint bei der Pyrolyse (15 Stunden; 220°; in Substanz; unter Vakuum eingeschmolzen) ebenfalls in schlechter Ausbeute ein Hypochlorin-Derivat zu bilden. Im MS dieses nicht kristallinen Komplexes war der Basispik identisch mit dem Molekularpik (m/e = 488/Zn^{64}; Zuführtemp. 220°) und von den für $C_{28}H_{32}N_4Zn$ charakteristischen Isotopenpiks begleitet. Das UV/VIS-Spektrum stimmte im Typ gut mit den aus der Lit.[59] bekannten Spektren von reduktiv (aus Porphin- oder Chlorin- Derivaten) gewonnenen Isomerengemischen von Zink-hypochlorin - Komplexen überein. Bei Anwendung tieferer Temperaturen und kürzerer Reaktionszeiten (z.B. 200°; 5 Stunden) war der Umsatz sehr gering. 9 lässt sich bei ca. 200° im schwachen Argonstrom fast unzersetzt sublimieren. Das gebildete Zink(II)-octamethylhypochlorin erwies sich als sehr oxydationsempfindlich. Pyrolyse des metallfreien Octamethylcorphiniumchlorids 16a (ca. 200°; in Substanz; unter Vakuum eingeschmolzen) lieferte in geringer Ausbeute ein brillant rotes, nicht kristallines, sehr oxydationsempfindliches Produkt, das aufgrund des Massenspektrums zwar die Oxydationsstufe eines Hexahydroporphins besass, möglicherweise aber stark durch CH_3Cl-Abspaltungsprodukte verunreinigt war.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die in diesem Anhang geschilderten Pyrolyseversuche vor allem bezüglich der Reaktionsbedingungen nicht als hinreichend optimiert betrachtet werden dürfen. Auch die Aufarbeitung der empfindlichen Produkte würde sich vermutlich unter grossem experimentellem Aufwand noch verbessern lassen.

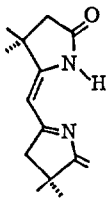
Zusammenfassung

Das bicyclische Enamid 1 lässt sich nach Komplexierung mit Palladium(II) zum tetracyclischen Komplex 5 kondensieren oder nach entsprechender Funktionalisierung in das tetracyclische Sulfid 12 überführen.

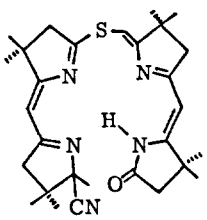
Der praeparative Zugang zur praecorphinoiden Verbindung 5 wurde verbessert. Ausgehend von 5 und (nach zwei praeparativen Varianten) von 12 wurde Chlorozink(II)-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin 9 erstmals dargestellt. Dieses wurde dekomplexiert; der freie Ligand wurde in Form der 2,2,7,7,12,12,17,17-Octamethylcorphinium - Salze 16a, 16b und 16c kristallisiert und charakterisiert. Ausserdem wurden die Komplexe 6 und erstmals 17 und 18 synthetisiert und charakterisiert.



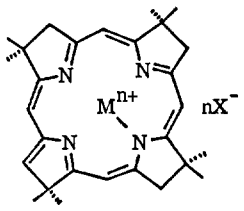
5



1



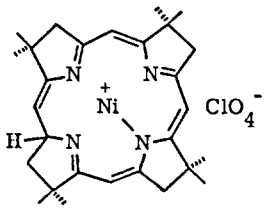
12



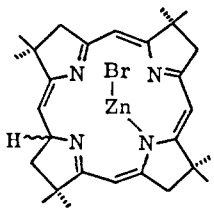
6a	: M^{n+}	= Pd^+, X^-	= ClO_4^-
6b:	M^{n+}	= Pd^+	= BF_4^-
9	M^{n+}	= ClZn	= BF_4^-
16a	M^{n+}	= $(H_2)^+$	= Cl^-
16b	M^{n+}	= $(H_2)^+$	= Br^-
16c	M^{n+}	= $(H_2)^+$	= ClO_4^-
17	M^{n+}	= Ni^+	= ClO_4^-
18	M^{n+}	= $(CN)_2Co$	

UV/VIS- und NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Verbindungen 6, 9, 16, 17 und 18 in reiner Trifluoressigsäure als protonierte 1,5,9,13-Tetraaza-[16]-annulen - Derivate vorliegen. Diese gehen im Falle der metallfreien Verbindung 16 bei Zugabe von stärkeren Säuren zur Trifluoressigsäure-Lösung offenbar wieder in (vermutlich 2-fach protonierte) enaminisierte Octamethylcorphin - Derivate über.

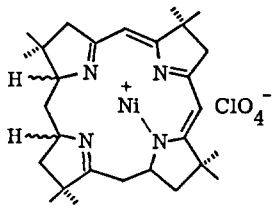
Durch Reduktion mit Zink in Essigsäure/Methanol wurden aus 9 und 17 die 18, 19-Dihydrooctamethylcorphin - Derivate 20 und 21 dargestellt; durch Reduktion mit Natriumborcyanhydrid in Trifluoraethanol wurde 9 in ein 1,18,19,20-Tetrahydrooctamethylcorphin - Derivat übergeführt, dekomplexiert, in den Nickel(II)-Komplex 22 umgewandelt und als solcher charakterisiert.



20



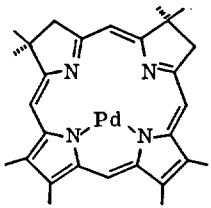
21



22

Erwähnt wird in der vorliegenden Arbeit die von 18,19-Dihydrocorphin - Komplexen ausgehende Synthese von 20-Keto-1,18,19,20-tetrahydro-2,2,7,7,12,12,17,17-octamethylcorphin - Derivaten und werden erfolglose Versuche, letztere zu Corrin - Komplexen zu decarbonylieren.

Schliesslich werden im Anhang zum experimentellen Teil Versuche zur thermischen Ueberführung von Octamethylcorphin - in Octamethylhexahydroporphin - Derivate beschrieben. Dabei konnte allerdings nur im Falle des Palladium(II)-Komplexes ein (dehydriertes) a-Tetrahydroporphin - Derivat (ein Hypochlorin) in kristalliner Form isoliert werden (25):



25

Literaturverzeichnis

1 H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 468, 98 (1929)

vgl. auch

H. Wieland, Angew. Chem. 62, 1 (1950)

2 L.P. Vernon and G.R. Seely, The Chlorophylls, Academic Press, 67 (1966) und dort zitierte Arbeiten

3 E. Lester Smith and L. F.J. Parker, Biochem. J. 43 Proc. VII (1948)

E.L. Rickes, G. Brink, E.R. Koniuszy, T.N. Wood and

K. Folkers, Science 107, 396 (1948)

B. Ellis, V. Petrow and G.F. Snook,

4 D. Crowfoot-Hodgkin, A.W. Johnson and A.R. Todd, Spec. Publ. Chem. Soc. B, 109 (1955)

5 A. Eschenmoser, Pure and Appl. Chem. 7, 297 (1963)

R. Bonett, V.M. Clark, A. Giddey and A.R. Todd, J. Chem. Soc. 1965, 2337 und frühere

J.W. Cornforth, P.B. de la Mare, Nature 195, 441 (1962)

6 T.A. Melent'eva, N.D. Pekel' and V.M. Berezovskii, Russian Chem. Rev. 38 (11) 926 (1969) Ref. 5 - 13

7 K. Bernauer, O. Müller und F. Wagner, Angew. Chem. Internat. Ed. 3, 200 (1964)

E.L. Smith, Vitamin B_{12}, 3rd Ed., Methuen, London (1965)

F. Wagner, Vitamin B_{12} and Related Compounds, Ann. Rev. Biochem. 35/1, 405 (1966)

8 E. Bertele, H. Boos, J.D. Dunitz, F. Elsinger, A. Eschenmoser, I. Felner, H.P. Gribi, H. Gschwend, E.F. Meyer, M. Pesaro und R. Scheffold, Angew. Chem. 76, 393 (1964)

9 W. Fuhrer, P. Schneider, W. Schilling, H. Wild, J. Schreiber und A. Eschenmoser, Chimia 26, 320 (1972)

H. Maag, N. Obata, A. Holmes, P. Schneider, W. Schilling, J. Schreiber und A. Eschenmoser, Chimia 26, 320 (1972)

R.B. Woodward, Pure and Appl. Chem. 33, 145 (1973)

10 vgl. z.B.

T.H. Finlay, J. Valinsky, K. Sato and R.H. Abeles, J. Biol. Chem. 247, 4197 (1972)

11 vgl. Ref. 20 und 21

12 D. Shemin, J.W. Corcoran, C. Rosenblum and J.M. Miller, Science 124, 272 (1956)

R.C. Bray and D. Shemin, Ann. N.Y. Acad. Sci. 112, 615 (1964)

R.J. Porra, Biochim. Biophys. Acta 102, 176 (1965)

13 R.C. Bray and D. Shemin, J. Biol. Chem. 238, 1501 (1963)
vgl. auch Ref. 12

14 J.I. Toohey, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 54, 934 (1965)
Fed. Proc. 25, 1628 (1966)

15 vgl. z.B.

J.H. Mathewson and A.H. Corwin, J. Amer Chem. Soc. 83, 135 (1961)

16 P. Wehrli, Diss. ETH 1967

17 A.P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher und A. Eschenmoser, Angew. Chem. 80, 622 (1968)

18 J. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller und A. Eschenmoser, Angew. Chem. 81, 301 (1969)

19 G. Müller und W. Dieterle, Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem. 352, 143 (1971)

20 A.I. Scott, C.A. Townsend, K. Okada and M. Kajiwara and P.J. Whitman, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8267 (1972)

A.I. Scott, C.A. Townsend, K. Okada and M. Kajiwara, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8269 (1972)

A.I. Scott, C.A. Townsend, K. Okada and M. Kajiwara, Transactions N.Y. Acad. Sci. 1973, 72

21 C.E. Brown, J.J. Katz and D. Shemin, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 69, 2585 (1972)

22 Ring Index 2nd Ed. (1959)

23 R. Scheffold, Diss. ETH (1963)

24 H. Wild, Diss. ETH (1972)

25 A. Eschenmoser, Quart. Rev. 24, 366 (1970)
Pure and App. Chem. 20, 1 (1969)

M. Roth, P. Dubs, E. Götschi und A. Eschenmoser, Helv. 54 710 (1971)
vgl. auch Ref. 29

26 F. Basolo und R.G. Pearson, Mechanismen in der Anorganischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1973)

27 R. Fletcher, interner Arbeitsbericht

28 B. Salmond, interner Arbeitsbericht

29 E. Götschi, Diss. ETH (1973)

30 B. Hardegger, Diss ETH (noch nicht veröffentlicht)

31 H.U. Blaser, Diss. ETH (1971)

32 H.H. Inhoffen und N. Müller, Tetrahedron Letters 37, 3209 (1969)

33 J. Löliger, Diss. Universität Freiburg, Schweiz (1971)

34 E.B. Fleischer, Accounts Chem. Research 3, 105 (1970)

35 vgl. z.B.
R. Breslow, Chem. and Ing. News 43/26, 90 (1965)

36 L. Pauling, J. Chem. Phys. 4, 673 (1936)

37 F. London, J. Phys. Radium 8, 397 (1937)

38 vgl. Lehrbücher der NMR-Spektroskopie, z.B.
A. Carrington and A.D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row, New York, Evanston & London and John Weatherhill, Inc., Tokyo (1969)

39 H.C. Longuet-Higgins, Aromaticity, Spec. Publ. Nr. 21, Chem. Soc., London, 109 (1967)

40 J.A. Pople and K.G. Untch, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4811 (1966)

41 D.E. Jung, Tetrahedron 25, 129 (1969)

42 J.F.M. Oth, H. Baumann, J.-M. Gilles and G. Schröder, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3498 (1972) und frühere Arbeiten

43 F. Sondheimer, I.C. Calder, J.A. Elix, Y. Gaoni, P.J. Garratt, K. Grohmann, G. di Maio, J. Mayer, M.V. Sargent and R. Wolovsky, Aromaticity, Spec. Publ. Nr. 21, Chem. Soc., London, 75 (1967)

44 R.C. Haddon, Virginia R. Haddon and L.M. Jackman, Fortschr. Chem. Forschung 16, 103 (1971)

45 F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie GMBH, Weinheim/Bergstr. (1967)

46 S. Farooq, interner Arbeitsbericht

47 H. Gschwend, Diss. ETH (1964)

48 N. Müller, Diss. TU Braunschweig (1969)

49 W. Simon und C. Tomlinson, Cimia 14, 301 (1960)

50 W. Simon, Helv. 41, 1845 (1950)
P. Wegmann und W. Simon, Helv. 45, 962 (1962)

51 J. Seibl, Organic Mass Spectrometry 1, 215 (1968)

52 Privatmitteilung von R.F. Borch an A. Eschenmoser

53 H. Meerwein, Organic Syntheses 46, 113 (1966)

54 A.P. Johnson, interner Arbeitsbericht

55 H.P. Isenring, Diplomarbeit ETH (1970)

56 M. Schurter, Diplomarbeit ETH (1972)

57 C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, Bd. 2, Elsevier Publishing Company (1969)

58 B. Kräutler, interner Arbeitsbericht

59 G.R. Seely, J. Chem. Phys. 27, 125 (1957)
vgl. auch

A.N. Sidorov, Elementary Photoprocesses in Molecules, Ed. by Bertol'd S. Neporent, 201 (1968)

D.G. Whitten, J.C. Yau and F.A. Carroll, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2291 (1971)

60 J. Gleason, interner Arbeitsbericht

LEBENSLAUF

Am 24. Januar 1943 wurde ich als Sohn des Paul Otto Müller, Dr. phil., und der Marie-Louise, geborene Hauser, in Glarus geboren. Von 1950 bis 1961 besuchte ich dort die Primarschule und die ersten fünf Klassen der Kantonsschule. Da meine Eltern nach Steckborn übersiedelten, trat ich im Frühling 1961 in die sechste Klasse des Gymnasiums Schloss Glarisegg ein. 1962 legte ich dort die kantonale Maturitätsprüfung (Typus B) ab, aufgrund derer ich die Zulassung zur Eidgenössischen Technischen Hochschule erwarb. Im Herbst 1963 begann ich das Studium an der Abteilung für Chemie (IV) der ETH Zürich, welches ich im Herbst 1968 als diplomierter Chemiker abschloss. Seither arbeite ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser am organisch-chemischen Institut der ETH Zürich an meiner Promotionsarbeit. Seit Juli 1969 bin ich ausserdem als Praktikumsassistent tätig.

Zürich, im Juli 1973

Peter Michael Müller

Seite Leer /
Blank leaf